

Dipl.-Ing. Stefan Fritz,  
Bayreuth

## Grenzen konventioneller Ansätze zur Beschrei- bung der effektiven Kinetik dreiphasiger heterogen-katalysierter Reaktionen

Untersuchungen am Modellsystem  
der Ni-katalysierten Hydrierung  
von 1-Hexen



# **Grenzen konventioneller Ansätze zur Beschreibung der effektiven Kinetik dreiphasiger heterogen-katalysierter Reaktionen**

-

## **Untersuchungen am Modellsystem der Ni-katalysierten Hydrierung von 1-Hexen**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften  
der Universität Bayreuth  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Stefan Fritz**

aus

Volkertshausen

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Peter Wasserscheid

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 2014

Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik

Universität Bayreuth

2014





# Fortschritt-Berichte VDI

Reihe 3

Verfahrenstechnik

Dipl.-Ing. Stefan Fritz,  
Bayreuth

Nr. 943

Grenzen konventioneller  
Ansätze zur Beschrei-  
bung der effektiven  
Kinetik dreiphasiger  
heterogen-katalysierter  
Reaktionen

Untersuchungen am Modellsystem  
der Ni-katalysierten Hydrierung  
von 1-Hexen

Fritz, Stefan

**Grenzen konventioneller Ansätze zur Beschreibung der effektiven Kinetik dreiphasiger heterogen-katalysierter Reaktionen**

**Untersuchungen am Modellsystem der Ni-katalysierten Hydrierung von 1-Hexen**

Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 943. Düsseldorf: VDI Verlag 2014.

178 Seiten, 95 Bilder, 16 Tabellen.

ISBN 978-3-18-394303-6, ISSN 0178-9503,

€ 67,00/VDI-Mitgliederpreis € 60,30.

**Für die Dokumentation:** Dreiphasige heterogene Katalyse – Hydrierung – Gas- und Dampfblasenbildung – Effektive Reaktionskinetik – Wärmetransport – Stofftransport – Empirische Korrelationen – Thiele-/Zeldovich-Modell – Oszillationstheorie

Hinsichtlich der ökonomischen Effizienz und Aspekten der Sicherheit ist die Vorhersage des Prozessverhaltens dreiphasiger heterogen-katalysierter Reaktionen bei der Auslegung von Reaktoren erforderlich und die Kenntnis des externen als auch internen Wärme- und Stofftransports somit von großer Bedeutung. Unter bestimmten Prozessbedingungen kommt es aufgrund einer oszillierenden Gas- und/oder Dampfblasenbildung zu einem konvektiven Stoff- und Wärmestrom; dieser wirkt sich erheblich auf die Hydrodynamik sowohl im Katalysatorpartikel als auch in der umgebenden Flüssigphase aus. Im Zuge konventioneller Korrelationen und Modellansätze wird dieser konvektive Beitrag nicht berücksichtigt. Mit Hilfe der Oszillationstheorie kann der enorme Einfluss der Blasenbildung hingegen erklärt und die experimentellen Befunde interpretiert werden. Die unterschiedlichen Mechanismen des Stoff- und Wärmetransports und verschiedene Konzepte zur Beschreibung entsprechender Reaktionen bei unterschiedlichen Prozessbedingungen werden im Detail diskutiert.

**Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet unter <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

**Bibliographic information published by the Deutsche Bibliothek**

(German National Library)

The Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliographie (German National Bibliography); detailed bibliographic data is available via Internet at <http://dnb.ddb.de>.

© VDI Verlag GmbH · Düsseldorf 2014

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Fotokopie, Mikrokopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, im Internet und das der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 0178-9503

ISBN 978-3-18-394303-6

## Danksagung

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess für die höchst interessante Themenstellung mit der Möglichkeit, am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik zu promovieren. Ich bedanke mich für das in mich gesetzte Vertrauen und die Zeit, die er sich für meine Ausbildung genommen hat.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Peter Wasserscheid danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats meiner Dissertation.

Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft e.V. bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung.

Herrn Dr. Leonid B. Datsevich danke ich sehr herzlich für die lange Zeit der Zusammenarbeit auch schon während meines Studiums, für seine jederzeit ehrliche und aufrichtige Haltung mir gegenüber, für das vermittelte Wissen und seine Ausdauer in vielen Stunden wissenschaftlicher Diskussionen und Dispute.

Bei Herrn Dr. rer. nat. Wolfgang Korth bedanke ich mich für die ausführliche Korrektur meiner Arbeit, die aufbauenden Worte und die anregenden Gespräche.

Herrn Dr.-Ing. Christoph Kern danke ich für seine korrekte und freundliche Unterstützung meiner wissenschaftlichen Arbeit.

Frau Birgit Brunner und Herrn Jörg Gerchau danke ich für die Unterstützung sowohl in der Analytik als auch bei der technischen Realisierung meiner Experimente und den aufmunternden Zuspruch.

Frau Rita Pannek danke ich für die zuverlässige und schnelle Bearbeitung der dienstlichen und förmlichen Angelegenheiten.

Für die erfolgreiche gemeinsame Arbeit im Laboratorium und in der Universität bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik. Insbesondere möchte ich meinen damaligen studentischen Mitarbeitern Andreas Wolf, Alexander Seidel und Peter Rausch für die Durchführung wissenschaftlicher Experimente und die zielführenden Diskussionen danken.

Den Mitarbeitern der Werkstatt der Fakultät für Ingenieurwissenschaften danke ich für die zügige und sorgfältige Bearbeitung meiner Anliegen.

Ganz besonders danke ich meinen bayreuther Freunden für den Rückhalt auch in schwierigen Zeiten, aber der größte Dank gilt meinen Eltern, die stets an meiner Seite waren.



# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>VIII</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Hintergrund .....</b>	<b>4</b>
2.1 Klassische Ansätze zur Beschreibung heterogen-katalysierter Reaktionen .....	4
2.1.1 Die chemische Reaktion und deren intrinsische Kinetik.....	7
2.1.2 Innerer und äußerer Stoff- und Wärmetransport.....	10
2.1.2.1 Gas-Flüssig-Stoffübergang.....	11
2.1.2.2 Flüssig-Fest-Stoffübergang.....	12
2.1.2.3 Porendiffusion und chemische Reaktion .....	14
2.1.2.4 Zusammenspiel der Stofftransportvorgänge und der chemischen Reaktion .....	20
2.1.2.5 Flüssig-Fest-Wärmeübergang .....	21
2.1.3 Empirische Korrelationen zur Berechnung von Kennzahlen.....	22
2.1.3.1 Kennzahlen zur Beschreibung der Hydrodynamik .....	23
2.1.3.2 Kennzahlen zur Beschreibung des Wärmetransports.....	24
2.1.3.3 Kennzahlen zur Beschreibung des Stofftransports .....	25
2.1.3.4 Anwendbarkeit der Analogie zwischen Impuls-, Wärme- und Stofftransport .....	26
2.2 Siedeprozesse.....	27
2.2.1 Der klassische Siedeprozess .....	28
2.2.2 Analoge Mechanismen zum klassischen Siedeprozess.....	31
2.3 Die Oszillationstheorie .....	33
2.3.1 Hintergrund und Einflussfaktoren bei der oszillierenden Blasenbildung .....	34
2.3.2 Kriterium zur Blasenbildung, Porennutzungsgrad und effektive Reaktions- geschwindigkeit.....	37
2.3.3 Einfluss der Porengeometrie.....	40
2.3.4 Konsequenzen und Möglichkeiten der Oszillation.....	42
<b>3 Ziel und Umfang der vorliegenden Arbeit.....</b>	<b>44</b>
<b>4 Experimentelle Methoden .....</b>	<b>46</b>
4.1 Der Sichtzellenreaktor.....	46
4.2 Der Rührkesselreaktor.....	47

4.3	Der Ringspaltreaktor .....	48
4.4	Äußerer Wärmeübergang am katalytischen und inerten Pellet.....	50
4.4.1	Wärmeübergang am katalytischen Pellet .....	51
4.4.2	Wärmeübergang am inerten Cu-Pellet .....	52
4.5	Bestimmung der Konzentrationsverhältnisse von Hexen und Wasserstoff .....	54
4.5.1	Bestimmung der Hexenkonzentration im unterkritischen Zustand .....	55
4.5.2	Bestimmung der H <sub>2</sub> -Konzentration im unterkritischen Hexen .....	55
4.5.3	Konzentrationsverhältnisse im überkritischen Temperaturbereich.....	56
4.6	Experimentelle Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.....	57
4.6.1	Die intrinsische Kinetik .....	57
4.6.1.1	Die Reaktionsordnung.....	58
4.6.1.2	Der Häufigkeitsfaktor und die Aktivierungsenergie.....	59
4.6.2	Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit .....	59
4.7	Charakterisierung des katalytischen Pellets .....	60
4.7.1	Bestimmung der Porosität .....	61
4.7.2	Berechnung der Tortuosität .....	61
4.7.3	Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit .....	63
4.8	Intensivierung der Blasenbildung mit nichtkonventionellen Methoden.....	63
4.8.1	Zusätzliche Beheizung eines Katalysatorpellets.....	63
4.8.2	Einfluss eines inerten Fremdgases .....	64
4.8.3	Einfluss einer konischen Pore .....	65
<b>5</b>	<b>Versuchsergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>67</b>
5.1	Charakterisierung des verwendeten Katalysators .....	67
5.2	Visuelle Untersuchungen der katalytischen Hexenhydrierung.....	70
5.3	Reaktionstechnische Untersuchungen im Rührkesselreaktor .....	72
5.3.1	Konzentrationsverhältnisse im unterkritischen Temperaturbereich .....	72
5.3.2	Konzentrationsverhältnisse im überkritischen Temperaturbereich.....	73
5.3.3	Bestimmung der intrinsischen Kinetik der Hexenhydrierung.....	77
5.3.4	Charakteristika der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit.....	79
5.3.5	Untersuchungen zum Reaktionsverhalten beim Übergang in den überkritischen Zustand.....	83
5.3.5.1	Überkritische Temperaturen im Inneren des katalytischen Pellets.....	84
5.3.5.2	Überkritische Temperaturen in der Bulkphase.....	85
5.4	Reaktionstechnische Untersuchungen im Ringspaltreaktor.....	87
5.4.1	Externer Wärmetransport am Kupferpellet.....	87
5.4.1.1	Verifikation empirischer Korrelationen.....	88
5.4.1.2	Stimulation der Blasenbildung und Einfluss gelöster Gase auf den Wärmeübergang .....	92
5.4.2	Wärme- und Stofftransport im katalytischen System .....	95

5.4.2.1	Experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit und gemessene Temperaturdifferenz bei „niedrigen“ Fluidtemperaturen von ca. 80 °C.....	96
5.4.2.2	Experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit und gemessene Temperaturdifferenz bei „hohen“ Fluidtemperaturen von ca. 215 °C.....	97
5.4.2.3	Analyse des Wärmeübergangs bei der katalytischen Reaktion .....	98
5.5	Phänomenologische Interpretation und Vergleich mit anderen Arbeiten .....	102
5.5.1	Blasenbildungstemperatur .....	102
5.5.2	Auswirkung der Wärmestromdichte auf den Wärmeübergang .....	104
5.5.3	Auswirkung von Oszillationen auf den Wärme-und Stofftransport .....	105
5.6	Interpretation nach klassischen Modellen.....	109
5.6.1	Bestimmung der Oberflächenkonzentrationen über konventionelle Modelle	109
5.6.2	Bestimmung der Oberflächenkonzentration auf Basis der gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit .....	115
5.7	Interpretation nach dem Oszillationsmodell .....	119
5.7.1	Annahme von Oszillationen in allen Poren .....	120
5.7.2	Annahme von Oszillationen in großen Poren .....	122
5.8	Methodische Ansätze zur Intensivierung des Stoff- und Wärmetransports .....	127
5.8.1	Zusätzliche Beheizung eines Katalysatorpellets.....	127
5.8.2	Einsatz eines zusätzlichen inerten Gases (N <sub>2</sub> ) .....	131
5.8.2.1	Einfluss eines inerten Fremdgases auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit .....	131
5.8.2.2	Einfluss des Fremdgases auf den äußeren Wärmetransport.....	132
5.8.3	Einfluss einer konischen Makropore .....	133
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>135</b>
<b>7</b>	<b>Summary .....</b>	<b>141</b>
<b>8</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>147</b>
8.1	Anhang A: Herleitungen wichtiger Gleichungen .....	147
8.1.1	Stoffbilanz unter der Annahme einer ebenen Platte .....	147
8.1.2	Überschusskriterium $\psi_{\text{int}}$ im Inneren des Partikels.....	148
8.1.3	Porennutzungsgrad und modifizierter Thiele-Modul .....	149
8.2	Anhang B: Tabellarische Messergebnisse und berechnete Werte der Ringspaltversuche .....	151
8.3	Anhang C: Physikalische Stoffgrößen .....	153
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>158</b>
	<b>Veröffentlichungen .....</b>	<b>163</b>

## Abkürzungsverzeichnis

---

### Lateinische Buchstaben

$\dot{Q}$	Wärmeleistung	W
$\tilde{T}_{kr}$	kritische Temperatur bei der eine Blase entsteht	K, °C
$\dot{q}$	oberflächenspezifische Wärmeleistung	W/m <sup>2</sup>
$\Delta_r H$	Reaktionsenthalpie	J/mol
$\Delta_v H$	Verdampfungsenthalpie	J/mol
A	Oberfläche	m <sup>2</sup>
a	Temperaturleitfähigkeit	m <sup>2</sup> /s
a	Kohäsionsdruck	Pa·m <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup>
$A_m$	massenbezogene innere Partikeloberfläche	m <sup>2</sup> /kg <sub>Kat</sub>
$A_p$	äußere Partikeloberfläche	m <sup>2</sup>
$A_{p,m}$	massenbezogene äußere Partikeloberfläche	m <sup>2</sup> /kg <sub>Kat</sub>
b	Kovolumen	m <sup>3</sup> /mol
c	Konzentration	mol/m <sup>3</sup>
$c_p$	spezifische Wärmekapazität	J/(kg·K)
CHF	critical heat flux	-
D	Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s
d	Durchmesser	m
$d_c$	charakteristische Größe	m
$D_{C_6H_{12}}$	Diffusionskoeffizient von 1-Hexen in 1-Hexen	m <sup>2</sup> /s
$D_{H_2}$	Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in 1-Hexen	m <sup>2</sup> /s
DZ	Drehzahl	U/min
$E_A$	chemische Aktivierungsenergie	J/mol



$E_D$	formale Diffusionsenergie	J/mol
$E_{sch}$	scheinbare Aktivierungsenergie	J/mol
FC	Durchflussregelung (flow control)	-
FID	Flammenionisationsdetektor	-
$g$	Erdbeschleunigung	$m^2/s$
GC	Gaschromatographie	-
$H$	Henry-Koeffizient	$Pa \cdot m^3/mol$
$j$	Stoffstrom	$mol/(m^2 \cdot s)$
$k$	temperaturabhängige Reaktionskonstante	$m^{0,33}/(mol^{0,11} \cdot s)$
$K$	Kriterium zur Blasenentstehung	-
$k_0$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$m^{3,69}/(mol^{0,23} \cdot s \cdot kg)$
$K_{Ad,i}$	Adsorptionskonstante der Komponente i	1/s
$k_{ch}$	chemische Reaktionskonstante	$mol/(m^3 \cdot s)$
$K_{Des,i}$	Desorptionskonstante der Komponente i	1/s
$K_i$	$K_{Ad,i} / K_{Des,i}$	-
Kat	Katalysator	-
$L$	Löslichkeitskoeffizient	$mol/(m^3 \cdot bar)$
$M$	Molgewicht	g/mol
$n$	Stoffmenge	mol
ONB	onset boiling point	-
$p$	Druck	Pa
$P$	Leistung	W
PI	Druckmessung (pressure identification)	-
$q$	spezifische Wärmemenge	$W/m^2$
$R$	universelle Gaskonstante	$J/(mol \cdot K)$
$r$	Radius	m
$r_{Ad,i}$	Adsorptionsgeschwindigkeit der Komponente i	$mol/(m^3 \cdot s)$
$r_{Des,i}$	Desorptionsgeschwindigkeit der Komponente i	$mol/(m^3 \cdot s)$
$r_m$	massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	$mol/(s \cdot kg)$
$r_v$	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	$mol/(m^3 \cdot s)$
$r_s$	oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	$mol/(m^2 \cdot s)$
$t$	Zeit	s

## Abkürzungsverzeichnis

---

T	Temperatur	°C, K
T <sub>kr</sub>	Temperatur beim Übergang in den überkritischen Zustand	°C, K
TI	Temperaturmessung (temperature identification)	-
TIC	Temperaturregelung (temperature identification and control)	-
u	Geschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m <sup>3</sup>
V <sub>di</sub>	Volumen der Poren mit einem Durchmesser d <sub>i</sub>	m <sup>3</sup>
V <sub>m</sub>	molares Volumen	m <sup>3</sup> /mol
V <sub>Mi</sub>	Mantelvolumen die i-te Pore	m <sup>3</sup>
V <sub>p</sub>	Pelletvolumen	m <sup>3</sup>
V <sub>Pi</sub>	restliches Porenvolumen	m <sup>3</sup>
V <sub>Ri</sub>	restliches Katalysatorvolumen	m <sup>3</sup>
V <sub>δs</sub>	Reaktionsvolumen (-schicht) im Katalysatorpellet	m <sup>3</sup>
X	Umsatz	%
x <sub>BB</sub>	Volumenanteil der Poren, die an der Blasenbildung beteiligt sind	-
x <sub>i</sub>	Anteil der Poren mit Durchmesser d <sub>i</sub> am gesamten restlichen Porenvolumen V <sub>Pi</sub>	-
x <sub>j</sub>	Anteil der Poren mit Durchmesser d <sub>j</sub> am gesamten Porenvolumen	-
y	Abstand vom Porenmund	m
y <sub>Osz</sub>	Abstand vom Porenmund, bei dem die Blasenbildung eintritt	m

### Griechische Buchstaben

Δ <sub>r</sub> H	Reaktionsenthalpie	J/mol
ΔT	Temperaturdifferenz	K
ΔT*	Temperaturdifferenz von Pelletoberfläche zu Bulkphase	K
Δ <sub>v</sub> H	Verdampfungsenthalpie	J/mol
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(K·m <sup>2</sup> )

$\beta$	Stoffübergangskoeffizient	m/s
$\beta_{\delta,i}$	thermischer Expansionskoeffizient	1/K
$\delta$	Grenzschichtdicke	m
$\Delta$	Differenz	-
$\Delta$	Umgebung einer blasenproduzierenden Pore	m
$\varepsilon$	Porosität	-
$\eta$	dynamische Viskosität	kg/(m·s)
$\eta_{\text{Pore}}$	Porennutzungsgrad	-
$\theta_i$	Bedeckungsgrad der Komponente i	-
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)
$\nu$	kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> /s
$\xi$	Mantelfaktor	-
$\pi$	Kreiszahl	-
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Oberflächenspannung	N/m
$\tau$	modifizierte Verweilzeit	s·kg/m <sup>3</sup>
$\tau$	Tortuosität	-
$\phi$	Thiele-Modul	-
$\psi$	Abschätzungskriterium, welche der Komponenten die limitierende darstellt	-
$\omega$	azentrischer Faktor	-

### Hoch- und tiefgestellte Indizes

*	Druck oder Konzentration in der Grenzschicht
A	Komponente A
abg	abgeführt
Ad	Adsorption
äq	äquivalent
atm	Atmosphäre
b	Bulkphase
b	boiling
B	Blase

B	Komponente B
Ba	nach Battsengel
ber	berechnet
c	charakteristisch
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	bzgl. 1-Hexen
Cu	Kupfer
Des	Desorption
eff	effektiv
erz	erzeugt
erzw	erzwungen
exp	experimentell bestimmt
ext	extern
F	Fluid
g	Gasphase
ges	gesamt
gl	gas-flüssig Grenzschicht
H <sub>2</sub>	bzgl. Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	bzgl. Wasser
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	bzgl. Wasserstoffperoxid
i	Komponente i oder Porenradius i
in	intern
int	intrinsisch
it	iterativ
j	Porenradius j
K	Kugel
kap	Kapillare
Kat	bzgl. des Katalysators
kr	kritisch
l	Flüssigphase
lam	laminar
LH	nach Langmuir-Hinshelwood
lit	Literaturangabe

ll	flüssig-flüssig Grenzschicht
ls	flüssig-fest Grenzschicht
m	Ordnung bzgl. 1-Hexen
m	bezogen auf die Masse
makro	bzgl. Makroporen
max	maximal
mikro	bzgl. Mikroporen
min	minimal
mod	modifiziert
n	Ordnung bzgl. Wasserstoff
N <sub>2</sub>	Stickstoff
obs	beobachtet
Osz	bzgl. der Oszillationstheorie
p	Pellet
Pg	Phasengrenze
Pore	bzgl. der Poren/-struktur
Pr	Prater
PT100	PT-100-Element
r	reduziert
R	Reaktor
rel	relativ
s	bzgl. der Oberfläche (surface)
Sat	Sättigung
ThEx	Thermische Expansion
Thiele	bzgl. des Thiele-Modells
turb	turbulent
Tw	nach Twigg
ükr	überkritisch
v	bzgl. des Katalysatorvolumens
vap	Dampf (vapor)
W	Wand
Σ	Summe

### **Dimensionslose Kennzahlen**

Da	Damköhler-Zahl
Gr	Grashof-Zahl
Nu	Nusselt-Zahl
Pr	Prandtl-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl

# 1 Einleitung und Zielsetzung

---

Die Katalyse spielt in der chemischen Industrie eine herausragende Rolle, da der Einsatz von Katalysatoren in einer Vielzahl von technischen Verfahren z.B. in der Petrochemie, der pharmazeutischen Industrie, der Nahrungsmittelproduktion oder auch beim Umweltschutz unabdingbar ist. Es wird vermutet, dass 80 % der erwirtschafteten Gewinne in der chemischen Industrie und 20 % der Weltwirtschaft direkt oder indirekt von der Katalyse abhängen [1], weshalb diese eine Schlüsselfunktion in der ökologischen und ökonomischen Wertschöpfung einnimmt. Sowohl Ansätze zur Verbesserung bestehender Verfahren als auch die Entwicklung neuartiger Katalysatoren, Prozesse und Technologien zur effizienten Synthese stehen daher im Fokus der Katalyseforschung.

Hinsichtlich der Wahl des Katalysators ist entsprechend der Art der Anwendung und auch der Prozessführung zwischen der homogenen und der heterogenen Katalyse zu unterscheiden. In vielen Applikationen werden feste Katalysatoren in Form von Suspensionen bzw. im Festbett eingesetzt. Bei der Realisierung von industriellen Prozessen muss hierbei stets ein Kompromiss zwischen Produktivität, Selektivität, Sicherheit, Investitions- und Betriebskosten und weiteren Faktoren geschlossen werden. In Bezug auf verfahrenstechnische Aspekte unterscheiden sich Suspensionsreaktoren grundlegend von Festbettreaktoren; beide Reaktortypen bieten Vor- und Nachteile.

So lässt sich bei der Verwendung von Suspensionsreaktoren sowohl ein ausreichender Stofftransport aller Edukte zur katalytischen Oberfläche als auch eine entsprechende Wärmeabfuhr - bei exothermen Reaktionen - sehr leicht realisieren und somit das gesamte Potential des eingesetzten Katalysators nutzen. Aufgrund der hohen Investitions- und Betriebskosten dieser zumeist diskontinuierlich betriebenen Prozesse, der aufwendigen Abtrennung des suspendierten Katalysators und der vergleichsweise geringen volumenbezogenen Produktivität kommen in der Industrie, gerade bei der Synthese großer Stoffmengen bzw. in großen Maßstäben, hauptsächlich Festbettreaktoren zum Einsatz.

Im Falle von dreiphasig katalysierten Reaktionen lassen sich drei Arten von Festbettreaktoren unterscheiden: Rieselbettreaktoren, Blasensäulenreaktoren und Rohrbündelreaktoren. In allen drei Reaktortypen werden vergleichsweise große Katalysator-

partikel ( $> 1 \text{ mm}$ ) verwendet, um hohe Druckverluste und einen Materialaustrag zu vermeiden. Dieser Umstand führt zwangsweise zu einem komplexen Wechselspiel zwischen der chemischen Reaktion und den entsprechenden gegebenenfalls limitierenden Stoff- und Wärmetransportmechanismen. Bei der Auslegung von Festbettreaktoren spielt neben dem Kostenfaktor, den eingesetzten Materialien und Geräten die Kenntnis der Reaktionskinetik und der Hydrodynamik sowie des Wärme- und Stofftransports eine entscheidende Rolle, um eine ergiebige und gleichermaßen sichere Betriebsweise zu garantieren. Eine der größten Herausforderungen für den Chemieingenieur ist es hierbei, wissenschaftliche Erkenntnisse aus den Laboranlagen in industrielle Größenordnungen umzusetzen, das so genannte „Scale-up“. Um die Funktionstüchtigkeit einer Pilot- oder Industrieanlage sicherzustellen, ist das Wissen um eine Vielzahl von Parametern und prozessrelevanten Faktoren essenziell. Daher haben Ingenieure über die Jahre hinweg Korrelationen und Modelle entwickelt, um verschiedene Reaktionen und Prozesse zu beschreiben; jedes Modell stellt natürlich nur eine vereinfachte Situation der Realität dar und stößt unter gewissen Umständen an seine Grenzen.

Zur Beschreibung der auftretenden Stoff- und Wärmetransportprozesse in Verbindung mit der chemischen Reaktion im Inneren des katalytischen Pellets wird in aller Regel das Modell von Thiele [2] und Zeldovich [3] herangezogen. Der äußere Wärme- und Stoffübergang wird über empirische Korrelationen bestimmt und ggf. bedient man sich hierbei der Annahme der Analogie von Wärme- und Stofftransport. Diese konventionellen Ansätze berücksichtigen allerdings nur hydrodynamische Eigenschaften eines reaktiven Systems; ein möglicher Einfluss der chemischen Reaktionen wird nicht beachtet.

Dementgegen wird im Zuge der so genannten Oszillationstheorie [4–10] die Möglichkeit einer Gas-Dampf-Blasenbildung und deren Auswirkung bei heterogen katalysierten Reaktionen mit Gasproduktion oder bei exothermen heterogen katalysierten Reaktionen berücksichtigt. Im Fall der gasproduzierenden Reaktion können aufgrund einer Übersättigung der Flüssigphase im Inneren des Pellets unter entsprechenden Bedingungen Gasblasen entstehen, wohingegen bei exothermen Reaktionen die Überhitzung des Pellets für eine Gas-Dampf-Blasenbildung verantwortlich ist. In beiden Fällen wirkt sich nach dieser Theorie die Blasenbildung sowohl auf den äußeren als auch den inneren Stoff- und Wärmetransport aus. Beim Wachstum einer Blase innerhalb einer Pore wird Flüssigkeit verdrängt und ein konvektiver Stoff- und Wärmestrom innerhalb der porösen Struktur erzeugt. Die Blase erreicht unter bestimmten Umständen die äußere Oberfläche des Katalysatorpartikels und bei einer bestimmten Größe - in Abhängigkeit der Umströmungsgeschwindigkeit - reißt sie dort



ab. Die entleerte Pore füllt sich auf Grund der Kapillarität wieder, der Vorgang wiederholt sich, und es kommt zu einer oszillierenden Bewegung der Flüssigphase innerhalb der Pore.

In unterschiedlichen praktischen Arbeiten, die sich bspw. mit der elektrolytischen Stoffumsetzung [11], Löslichkeitsprozessen [12] oder Reaktionen mit Gasproduktion [13] befassen, konnte gezeigt werden, dass konventionelle Ansätze unter bestimmten Bedingungen die realen Verhältnisse nicht mehr in zufriedenstellender Weise wiedergeben können, da es zu einer Gas-Dampf-Blasenbildung kommt. Auch Studien zu vergleichsweise einfachen Siedeprozessen wie z.B. beim Siedekühlen zeigen, dass die ablaufenden Wärme- und Stofftransportprozesse von vielen Parametern abhängen und von äußerst komplexer Natur sind, die bis heute nicht vollständig erklärt werden kann.

Die Gas-Dampf-Blasenbildung bei dreiphasig katalysierten exothermen Reaktionen ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Hierbei wurde der Einfluss der auftretenden Oszillationen sowohl auf den externen als auch den internen Stoff- und Wärmetransport analysiert, um Rückschlüsse auf die Anwendbarkeit konventioneller Ansätze ziehen zu können und ein besseres Verständnis der komplexen Vorgänge bei dreiphasig katalysierten Reaktionen zu erlangen. Ein weiteres Ziel war es, die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei definierten Bedingungen qualitativ und quantitativ vorhersagen zu können und Ansatzpunkte einer verbesserten Prozessführung zu erarbeiten, auch mit dem Vorhaben, einen sicheren Betrieb bestehender Anlagen zu gewährleisten.

Als Modellreaktion wurde die nickelkatalysierte Hydrierreaktion von 1-Hexen zu n-Hexan gewählt. 1-Hexen und n-Hexan sind sehr gut zu handhaben, da sie bei Raumtemperatur flüssig vorliegen; beide Stoffe weisen dennoch hohe Dampfdrücke bei vergleichsweise moderaten Temperaturen auf. Weiterhin spielen Hydrierreaktionen eine bedeutende Rolle in großtechnischen Prozessen wie z.B. dem Hydrotreating und Hydrocracking in Raffinerien u.v.a.m..

## 2 Hintergrund

---

*Um die Grenzen konventioneller Ansätze und empirischer Korrelationen durch einen möglichen Einfluss von Oszillationen bzw. von einer Gas-Dampf-Blasenbildung herauszuarbeiten, wurden die experimentellen Ergebnisse zunächst nach konventionellen Ansätzen interpretiert. Hierbei wurden klare Widersprüche zwischen den experimentellen Daten und der klassischen Theorie erkannt, die wiederum mit Ansätzen der Oszillationstheorie bewertet und interpretiert wurden.*

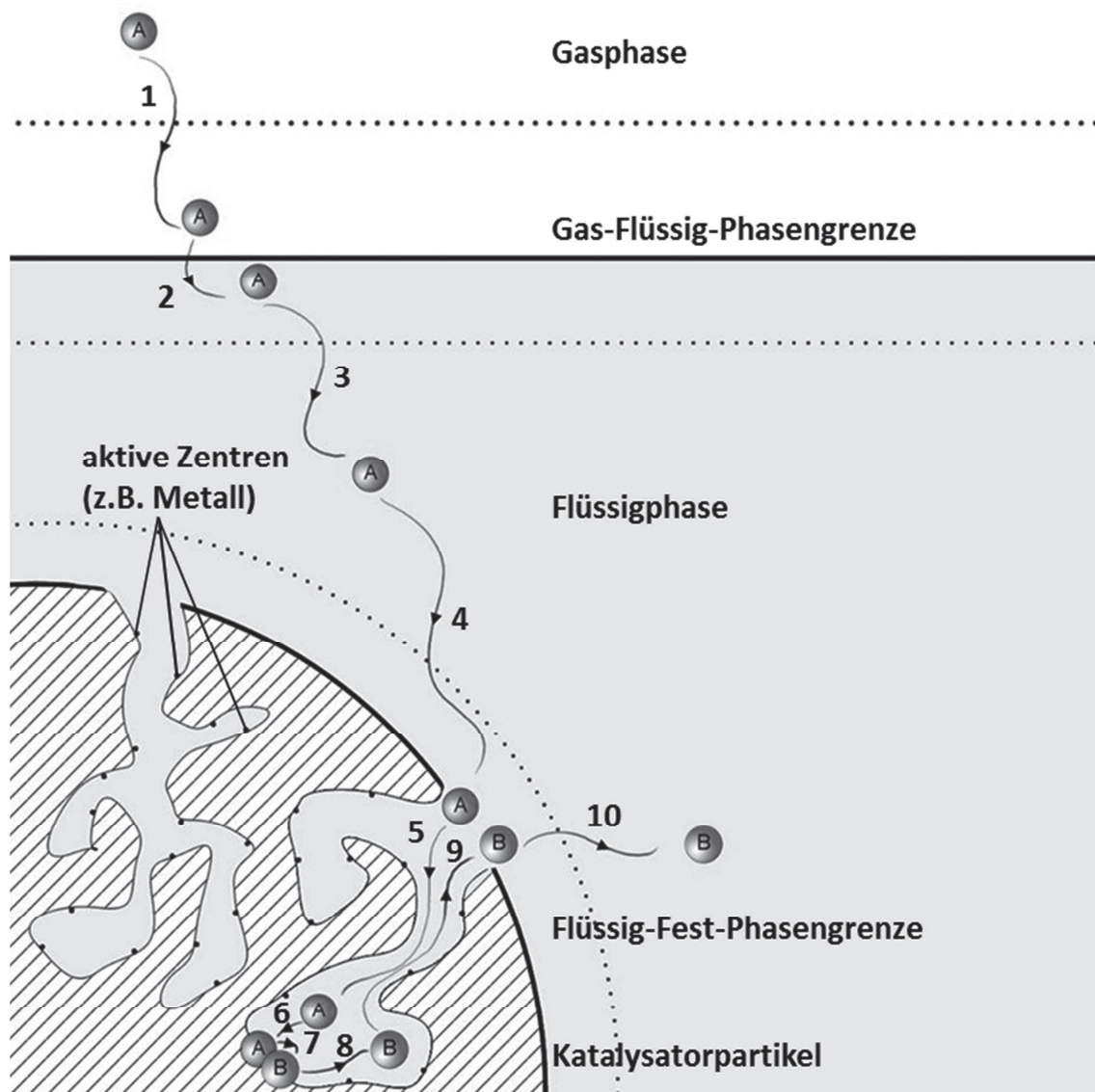
*Im nachfolgenden Kapitel werden daher zunächst die klassischen Ansätze zur Beschreibung der heterogen katalysierten Hydrierreaktion von 1-Hexen vorgestellt. Die Schwierigkeiten bei der Beschreibung, die sich insbesondere bei vorliegender Reaktion ergeben, werden klar aufgezeigt. Den konventionellen Theorien folgt eine qualitative Darstellung von einfachen Siedeprozessen und den dabei verwendeten Modellen. Die Diskussion ähnlicher Mechanismen mit einer chemischen Reaktion führt abschließend auf die Oszillationstheorie, welche qualitativ die Prozesse bei einer Gas-Dampf-Blasenbildung bei dreiphasigen katalysierten Reaktionen beschreibt.*

### 2.1 Klassische Ansätze zur Beschreibung heterogen-katalysierter Reaktionen

Mittels klassischer Modelle ist sowohl eine Beschreibung der Mikro- als auch der Makrokinetik möglich. Die chemische Reaktion bzw. die Mechanismen der stofflichen Umsetzung auf molekularer Ebene werden hierbei durch die Mikrokinetik veranschaulicht. Die Makrokinetik bezieht darüber hinaus auch Stoff- und Wärmetransporteinflüsse an den Phasengrenzen im gesamten (Reaktor-) System mit ein. Schon die Einordnung der chemischen Reaktion in die nachfolgend dargestellten zehn „Prozessschritte“ einer dreiphasig katalysierten Reaktion zeigt, dass die Mikro- und die Makrokinetik hinsichtlich der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit eng miteinander verbunden sind (Bild 2.1):

1. Diffusion des Gases in der Gasphase hin zur Gas-Flüssig-Grenzfläche
2. Übergang des Gases in die Flüssigphase
3. Stofftransport der Komponente der Gasphase in die Bulkphase der Flüssigkeit
4. Stofftransport der Edukte aus der Bulkphase zur Katalysatoroberfläche

5. Diffusion der verschiedenen Komponenten innerhalb der Porenstruktur des Katalysators zu den aktiven Zentren
6. Adsorption der Reaktanden an aktiven Zentren
7. Chemische Reaktion der Edukte
8. Desorption der entstandenen Produkte
9. Diffusion der Produkte innerhalb der Porenstruktur zur äußeren Oberfläche des Katalysators
10. Externer Stoffübergang der Produkte in die Bulkphase



**Bild 2.1** Schematische Darstellung der zehn Prozessschritte bei der heterogenen dreiphasigen Katalyse für die an der Reaktion ( $A \rightarrow B$ ) beteiligte Komponente A [14].

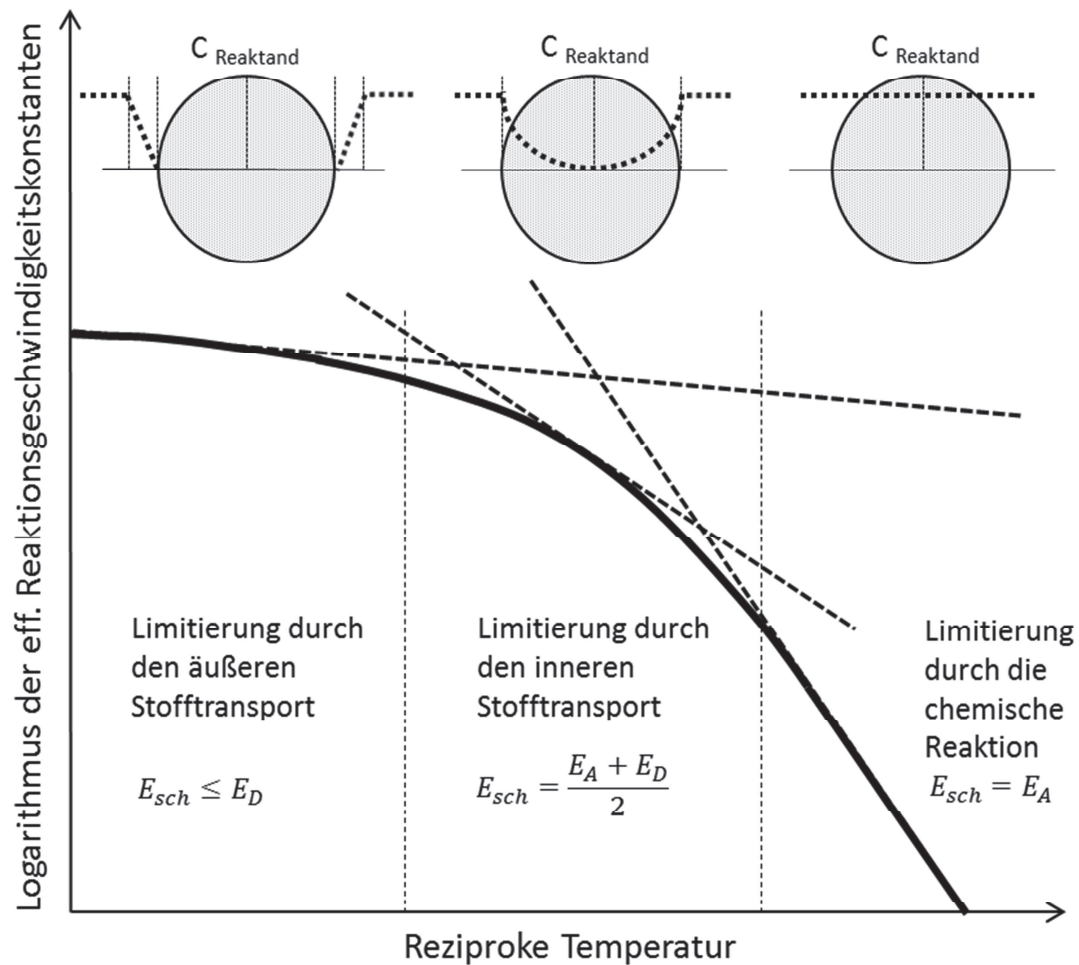
Streng genommen zählt lediglich die chemische Reaktion (7) zur Mikrokinetik. Im Allgemeinen wird aber auch die Adsorption (6) der Edukte an bzw. die Desorption (7) der Produkte von den aktiven Zentren zu diesem Bereich gezählt.

Je nach Prozessbedingungen kommt es zu einer Limitierung bzw. Beeinflussung der Reaktion durch die chemische Reaktion, die Porendiffusion oder den externen Stofftransport. Die Prozesstemperatur spielt hierbei eine entscheidende Rolle. Im nachfolgenden Bild 2.2 ist der Einfluss der verschiedenen Arten der Limitierung auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit dargestellt; die logarithmierte effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist hierzu in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wird hierbei durch die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_{sch}$  wiedergegeben. Mit steigender Temperatur verschiebt sich diese von der chemischen Aktivierungsenergie  $E_A$  hin zur formalen Diffusionsenergie  $E_D$ .

Bei niedrigen Temperaturen ist die chemische Reaktion der begrenzende Faktor, d.h. die chemische Reaktion ist deutlich langsamer als der äußere und der innere Stofftransport. Das Konzentrationsprofil im Katalysatorkorn ist daher über den ganzen Durchmesser konstant und entspricht der Konzentration des umgebenden Mediums. Die Abhängigkeit von der Temperatur wird über die Aktivierungsenergie  $E_A$  beschrieben (vgl. Abschnitt 2.1.1).

Mit zunehmender Temperatur steigt der Einfluss der Porendiffusion und die Diffusionsprozesse im Inneren des Partikels bestimmen die effektive Reaktionsgeschwindigkeit. Im hier dargestellten idealisierten Fall liegt keine Einschränkung durch den äußeren u.U. konvektiven Stofftransport vor, d.h. die Oberflächenkonzentration entspricht in erster Näherung der Konzentration des umgebenden Mediums, wohingegen im Inneren des Partikels ein Konzentrationsabfall stattfindet. Die Temperaturabhängigkeit ist im Fall der Porendiffusionslimitierung deutlich geringer als bei der rein chemischen Limitierung, da hier nicht nur die Aktivierungsenergie sondern auch die formale Diffusionsenergie einen Einfluss zeigt (vgl. Abschnitt 2.1.2.3).

Werden vergleichsweise hohe Temperaturen erreicht, so wird die chemische Reaktionsgeschwindigkeit so hoch, dass die Reaktanden schon an der äußeren Oberfläche des Partikels abreagieren und nicht erst in den Partikel hineindiffundieren. In diesem Temperaturbereich ist die effektive Reaktionsgeschwindigkeit im Wesentlichen vom äußeren Stofftransport abhängig und ein Einfluss der Temperatur kaum noch vorhanden, da lediglich die formale Diffusionsenergie eine Rolle spielt ( $E_{sch} \leq E_D \ll E_A$  siehe Abschnitt 2.1.2.2). Die klare Abtrennung einzelner Bereiche, wie in Bild 2.2 dargestellt, entspricht nicht realen Systemen, da die oben beschriebenen Transport- und Umwandlungsprozesse stets gleichzeitig - jedoch mit unterschiedlicher Ausprägung - auftreten.



**Bild 2.2** Darstellung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der entsprechenden Konzentrationsverläufe der limitierenden Komponente in Abhängigkeit von der Art der jeweiligen Limitierung bzw. der reziproken Temperatur.

### 2.1.1 Die chemische Reaktion und deren intrinsische Kinetik

Die als Modellreaktion gewählte katalytische Hydrierung von Hexen<sup>(1)</sup> zu n-Hexan stellt eine vergleichsweise einfache exotherme und irreversible Reaktion mit nachfolgender Stöchiometrie dar:



<sup>(1)</sup> Die Umwandlung von 1-Hexen folgt nicht immer dem direkten Weg zu n-Hexan und es bilden sich im Verlauf der Reaktion Hexen-Isomere, die wiederum zu n-Hexan weiterreagieren. Da sich die Reaktion der Isomere kaum von der Reaktion von 1-Hexen unterscheidet und praktischerweise auch nur vergleichsweise geringe Mengen der Isomeren gefunden wurden, wird die Isomerisierung bei allen weiteren Darstellungen und Untersuchungen außer Acht gelassen. Der weiterhin verwendete Begriff „Hexen“ bezieht sich daher auf 1-Hexen und alle seine Isomeren.

Liegt bei der Umsetzung keine Stoff- und Wärmetransportlimitierung vor, so spricht man von der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit, die durch verschiedene mechanistische Modelle beschrieben werden kann [15].

Entsprechend dem Langmuir-Hinshelwood-Modell müssen beide Reaktanden auf den katalytischen Zentren adsorbieren, miteinander reagieren und das entstandene Produkt desorbieren. Ausgehend von einer im Gleichgewicht stehenden Adsorption und Desorption kann der Belegungsgrad der jeweiligen Komponente und somit die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit einer Komponente  $i$  lässt sich dabei nach Gleichung 2.1 schreiben:

$$r_{Ad,i} = K_{Ad,i} \cdot c_i \cdot (1 - \theta_{H_2} - \theta_{C_6H_{12}}) \quad (2.1)$$

Die Desorptionsgeschwindigkeit einer Komponente  $i$  hängt, entgegen der Adsorptionsgeschwindigkeit, nicht von der Konzentration sondern nur vom Bedeckungsgrad  $\theta_i$  dieser Komponente ab:

$$r_{Des,i} = K_{Des,i} \cdot \theta_i \quad (2.2)$$

$K_{Ad,i}$  und  $K_{Des,i}$  sind die Adsorptions- bzw. die Desorptionskonstanten.

Im Gleichgewichtszustand ist die Desorptionsgeschwindigkeit gleich der Adsorptionsgeschwindigkeit. Unter der Annahme, dass sowohl der Wasserstoff als auch das Hexen adsorbieren, lassen sich mit der Gleichung 2.3 die jeweiligen Bedeckungsgrade berechnen:

$$\theta_i = \frac{K_i \cdot c_i}{1 + K_{H_2} \cdot c_{H_2} + K_{C_6H_{12}} \cdot c_{C_6H_{12}}} \quad (2.3)$$

$K_i$  stellt hierbei den Quotienten aus der jeweiligen Absorptions- und Desorptionskonstanten dar:

$$K_i = \frac{K_{Ad,i}}{K_{Des,i}} \quad (2.4)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich nach Langmuir-Hinshelwood (LH) durch die Beziehung in Gleichung 2.5;  $k_{ch}$  ist dabei die chemische Reaktionskonstante:

$$r_{int,LH} = k_{ch} \cdot \theta_{H_2} \cdot \theta_{C_6H_{12}} = k_{ch} \cdot \frac{K_{H_2} \cdot K_{C_6H_{12}} \cdot c_{H_2} \cdot c_{C_6H_{12}}}{(1 + K_{H_2} \cdot c_{H_2} + K_{C_6H_{12}} \cdot c_{C_6H_{12}})^2} \quad (2.5)$$

Nach Horiuti und Polanyi [16] kann der oben dargestellte Ansatz zur Beschreibung der Hydrierung von Olefinen herangezogen werden. Dementgegen geht das Modell von Twigg (Tw) davon aus, dass beide Edukte auf den aktiven Zentren konkurrierend ad-



sorbieren, die Reaktion eines adsorbierten Olefins bzw. dessen aktivierter Doppelbindung jedoch mit einem, zunächst nicht adsorbierten, Wasserstoffmolekül stattfindet [17]. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt dann vom Bedeckungsgrad des Olefins, der chemischen Reaktionskonstanten und der  $H_2$ -Konzentration ab:

$$r_{int,Tw} = k_{ch} \cdot \theta_{C_6H_{12}} \cdot c_{H_2} = k_{ch} \cdot \frac{K_{C_6H_{12}} \cdot c_{C_6H_{12}} \cdot c_{H_2}}{1 + K_{H_2} \cdot c_{H_2} + K_{C_6H_{12}} \cdot c_{C_6H_{12}}} \quad (2.6)$$

Unter der Annahme, dass  $K_{H_2} \cdot c_{H_2} \gg K_{C_6H_{12}} \cdot c_{C_6H_{12}}$  ergibt sich ein in Gleichung 2.7 dargestellter Ansatz, der im Fall der 1-Octen-Hydrierung an einem Nickelkatalysator von Battsengel (Ba) verifiziert wurde [17]:

$$r_{int,Ba} = k_{ch} \cdot \frac{K_{C_6H_{12}} \cdot c_{C_6H_{12}} \cdot c_{H_2}}{1 + K_{H_2} \cdot c_{H_2}} \quad (2.7)$$

Die Vielzahl der möglichen mechanistischen Modelle und auch die Unterschiede in den Modellen zeigen, dass eine explizite Formalkinetik für bestimmte Katalysatoren und Edukte nicht festgelegt werden kann. Die temperaturabhängigen Konstanten  $k_{ch}$ ,  $K_{H_2}$  und  $K_{C_6H_{12}}$  ermöglichen zwar eine relativ gute Anpassung des Modells an die experimentellen Befunde, jedoch sind deren Bestimmung und die Ermittlung des passenden Modells sehr aufwendig. Praktischerweise wird daher in vielen Fällen die intrinsische Kinetik mit einem einfachen Potenzansatz beschrieben [18]:

$$r_{int} = -\frac{1}{V_p} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k(T) \cdot c_A^m \cdot c_B^n \quad (2.8)$$

Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktion wird durch einen Exponentialansatz nach Arrhenius [19] berücksichtigt:

$$k(T) = k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2.9)$$

$E_A$  stellt die Aktivierungsenergie dar, die bei katalytischen Reaktionen im Vergleich zur nichtkatalytischen Umsetzung der Edukte herabgesetzt ist.

Zur Berechnung der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit müssen weiterhin die Konzentrationen der jeweiligen Edukte und deren Ordnung berücksichtigt werden. Im Fall der Hexenhydrierung gibt Gleichung 2.10 die nicht transportlimitierte Reaktionsgeschwindigkeit wieder:

$$r_{int} = k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \cdot c_{b,C_6H_{12}}^m \cdot c_{b,H_2}^n \quad (2.10)$$

Der Index b weist darauf hin, dass am katalytischen Zentrum die Konzentrationen der Bulkphase vorliegen.

Im Weiteren wird der Potenzansatz zur Beschreibung der intrinsischen und der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit genutzt.

### 2.1.2 Innerer und äußerer Stoff- und Wärmetransport

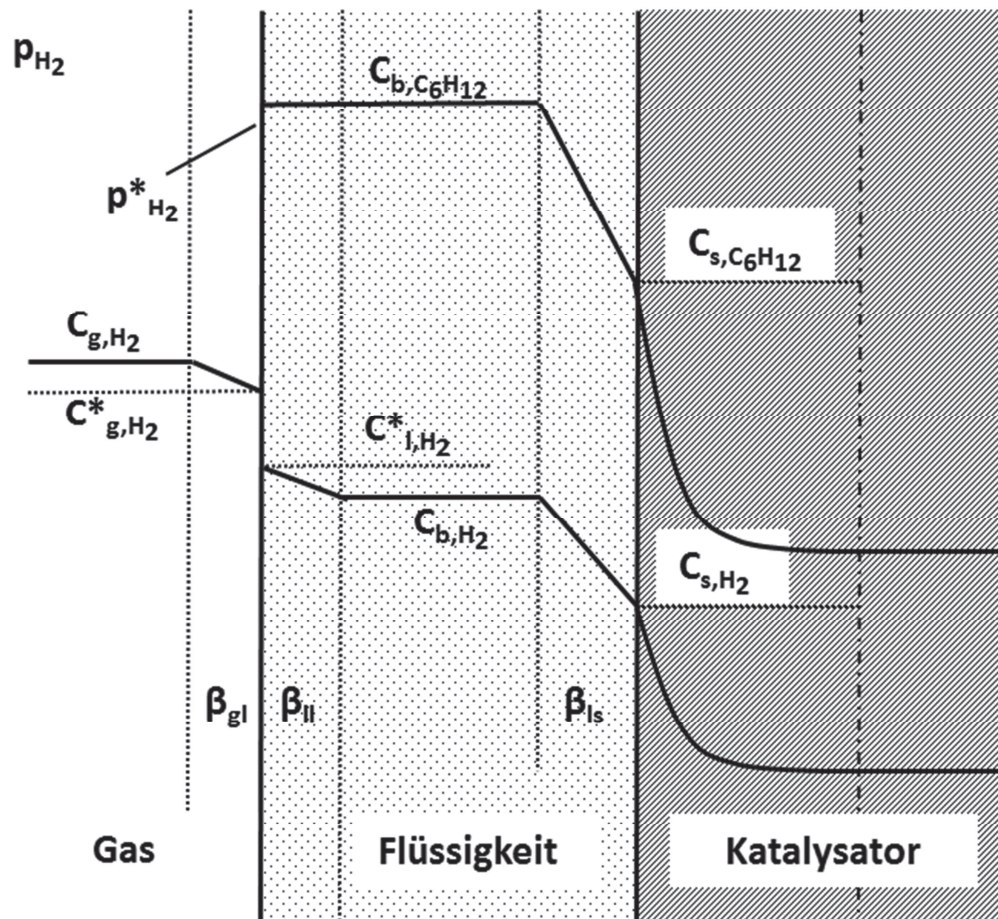
In vorliegendem System wird die effektive Reaktionsgeschwindigkeit (unter Vorwegnahme der Ergebnisse) nicht durch die chemische Reaktion, sondern im Wesentlichen durch den inneren und äußeren Stofftransport limitiert. Durch die verschiedenen Transportprozesse entstehen im System die in Bild 2.3 schematisch gezeigten Konzentrationsprofile. Die Darstellung in der Gas- bzw. in der Flüssigphase entspricht der Zweifilmtheorie von Lewis und Whitman [20]; hierbei wird davon ausgegangen, dass die einzelnen Phasen im Kern ideal vermischt sind und sich lediglich an den Phasengrenzen Konzentrationsgradienten ausbilden.

Entsprechend Bild 2.3 müssen drei Transportprozesse unterschieden werden: Der Gas-Flüssig-Stoffübergang, der Flüssig-Fest-Stoffübergang und die Porendiffusion (und Reaktion) im Inneren des Feststoffs.

An der Gas-Flüssig-Grenzschicht stellt sich eine Konzentration des Wasserstoffs nach Henry ein. Gasseitig wird diese mit  $c_{g,H_2}^*$  und auf der Flüssigkeitsseite mit  $c_{l,H_2}^*$  bezeichnet. In vereinfachender Weise wird die Konzentration des Hexens in der Gasphase in der nachfolgenden Darstellung vernachlässigt (Bild 2.3); streng genommen dürfte somit auch kein Gradient der Wasserstoffkonzentration in der gasseitigen Phasengrenze auftreten.

In Analogie zum Stofftransport bzw. zu den Konzentrationsverhältnissen kann der Wärmetransport bzw. der Temperaturverlauf betrachtet werden. Im Gegensatz zu den Konzentrationen steigt die Temperatur zum Partikelmittelpunkt hin an.





**Bild 2.3** Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile in den verschiedenen Phasen und Phasengrenzen.

### 2.1.2.1 Gas-Flüssig-Stoffübergang

Zunächst diffundieren die Wasserstoffmoleküle aus der Gasphase hin zur Gas-Flüssig-Phasengrenze und dann weiter in die Kern- bzw. in die Bulkphase<sup>(2)</sup> der Flüssigkeit. Hierbei ist der flüssigkeitsseitige Stoffübergang in aller Regel limitierend. Die jeweiligen Konzentrationen des gasförmigen bzw. des gelösten Wasserstoffs in dieser Grenzschicht werden formal über das Henry-Gesetz beschrieben. Hiernach ist die Konzentration in der Flüssigphase bzw. der flüssigkeitsseitigen Phasengrenze proportional zum Wasserstoffpartialdruck in der Gasphase:

$$p_{H_2}^* = c_{g,H_2}^* \cdot R \cdot T = H \cdot c_{l,H_2}^* \quad (2.11)$$

Im betrachteten Bilanzraum kann der Stoffstrom durch die Phasengrenzfläche über das erste Ficksche Gesetz beschrieben und ein Stofftransportkoeffizient  $\beta$  eingeführt werden:

<sup>(2)</sup> Im Weiteren wird der Ausdruck „Bulkphase“ verwendet und durch den Index b gekennzeichnet.

$$j_{Pg,H_2} = -D_{Pg,H_2} \cdot \frac{dc_{Pg,H_2}}{dx} \Big|_{A_{gl}} = D_{Pg,H_2} \cdot \frac{\Delta c_{Pg,H_2}}{\delta_{Pg}} = \beta_{Pg,H_2} \cdot \Delta c_{Pg,H_2} \quad (2.12)$$

Der Index Pg steht für die jeweilige Seite der Phasengrenze und  $\delta$  für die entsprechende Grenzschichtdicke.

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich damit im stationären Fall durch Gleichung 2.13 beschreiben:

$$r_{eff} = \beta_{gl,H_2} \cdot A_{gl} \cdot (c_{g,H_2} - c_{g,H_2}^*) = \beta_{ll,H_2} \cdot A_{gl} \cdot (c_{l,H_2}^* - c_{b,H_2}) \quad (2.13)$$

$\beta$  stellt in den obigen Gleichungen den gas- bzw. flüssigkeitsseitigen Stofftransportkoeffizienten dar und  $A_{gl}$  die Phasengrenzfläche. Fasst man Gleichung 2.11 und 2.13 zusammen, so ergibt sich eine von den Konzentrationen ( $c_{i,H_2}^*$ ) an den Phasengrenzen unabhängige Gleichung zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r_{eff} = k_{gl} \cdot A_{gl} \cdot \left( \frac{p_{H_2}}{H} - c_{b,H_2} \right) \quad \text{mit} \quad k_{gl} = \frac{1}{\frac{RT}{H} \cdot \frac{1}{\beta_{gl}} + \frac{1}{\beta_{ll}}} \quad (2.14)$$

Liegen bedingt durch die Menge an Katalysator und der entsprechenden Temperatur hohe Reaktionsgeschwindigkeiten vor, kann der Gas-Flüssig-Stofftransport begrenzend wirken. Für den Fall einer Einschränkung durch diesen Transportprozess kommt es beispielsweise in einem Rührkesselreaktor zu keiner Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Katalysatormenge oder auch die Katalysatoroberfläche erhöht werden. In Vorwegnahme der Ergebnisse kann eine Limitierung durch den Gas-Flüssig-Stofftransport bei den in dieser Arbeit vorliegenden Bedingungen ausgeschlossen werden und wird somit bei der Darstellung der experimentellen Ergebnisse und deren Interpretation nicht weiter berücksichtigt. Ferner kann die Wasserstoffkonzentration in der Bulkphase in guter Näherung durch den Henry-Koeffizienten bzw. durch die Löslichkeit beschrieben werden (siehe Kapitel 4.5).

### 2.1.2.2 Flüssig-Fest-Stoffübergang

Analog zum Gas-Flüssig-Stoffübergang stellt auch beim Flüssig-Fest-Stoffübergang das erste Ficksche Gesetz die Grundlage zur Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit im betrachteten Bilanzraum dar. Allerdings müssen bei diesem Transportschritt auch die Konzentrationsverhältnisse des Hexens berücksichtigt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$r_{eff} = \beta_{ls,H_2} \cdot A_{ls} \cdot (c_{b,H_2} - c_{s,H_2}) = \beta_{ls,C_6H_{12}} \cdot A_{ls} \cdot (c_{b,C_6H_{12}} - c_{s,C_6H_{12}}) \quad (2.15)$$

Liegt eine hohe chemische Reaktionsgeschwindigkeit vor, kann dieser Transportschritt geschwindigkeitsbestimmend werden, da schon an der äußeren Oberfläche des Katalysators die limitierende Komponente abreagiert und die entsprechende Oberflächenkonzentration auf fast null abfällt (dies kann nur dann passieren, falls dies thermodynamisch möglich bzw. die Reaktion wie in vorliegendem Fall irreversibel ist). Welche der beiden Komponenten hierbei limitierend wirkt, kann über das Verhältnis  $\psi$  der jeweiligen Konzentrationen und Diffusionskoeffizienten ermittelt werden:

$$\psi_{H_2,ext} = \frac{D_{H_2} \cdot c_{b,H_2}}{D_{C_6H_{12}} \cdot c_{b,C_6H_{12}}} \quad (2.16)$$

Für den Fall, dass  $\psi_{H_2,ext}$  viel größer als eins ist, liegt der Wasserstoff im deutlichen Überschuss vor. Ist  $\psi_{H_2,ext}$  viel kleiner als eins, stellt Wasserstoff die limitierende Komponente dar. Für den Fall einer externen Limitierung und  $\psi_{H_2,ext} < 1$  kann Gleichung 2.15 in Gleichung 2.17 überführt werden:

$$r_{eff} = \beta_{Is,C_6H_{12}} \cdot A_{Is} \cdot (c_{b,C_6H_{12}} - c_{s,C_6H_{12}}) \approx \beta_{Is,H_2} \cdot A_{Is} \cdot c_{b,H_2} \quad (2.17)$$

Gleichung 2.12 zeigt, dass der Stofftransportkoeffizient proportional zum Diffusionskoeffizienten und zur reziproken Grenzsichtdicke ist; auch Gleichung 2.17 lässt sich als Funktion dieser beiden Größen umschreiben:

$$r_{eff} = \frac{D_{H_2}}{\delta_{Is}} \cdot A_{Is} \cdot c_{b,H_2} = \frac{D_{O,H_2} \cdot e^{\frac{-E_D}{RT}}}{\delta_{Is}} \cdot A_{Is} \cdot c_{b,H_2} \quad (2.18)$$

Liegt eine „reine“ externe Stofftransportlimitierung vor, so weist die effektive Reaktionsgeschwindigkeit folglich eine Temperaturabhängigkeit auf, die höchstens proportional zur Diffusionsenergie  $E_D$  sein kann. In aller Regel liegt die Abhängigkeit darunter, da die Grenzsichtdicke eine Funktion der Umströmungsgeschwindigkeit bzw. der später vorgestellten Sherwood-Zahl ist und weiterhin die physikalischen Stoffgrößen von der Temperatur abhängen. Kommt es zu einer erzwungenen konvektiven Umströmung des Katalysators bspw. durch Rühren, so ist die Grenzsichtdicke bei Flüssigkeiten bedingt durch die Schmidt-Zahl  $Sc$  in erster Näherung proportional zur dritten Wurzel des Diffusionskoeffizienten. Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt dann eine der Gleichung 2.19 entsprechende Abhängigkeit von der Diffusionsenergie:

$$\frac{r_{eff}}{c_{b,H_2}} \propto D_{H_2}^{2/3} \quad \text{bzw.} \quad E_{sch} \approx \frac{2}{3} \cdot E_D \quad (2.19)$$

### 2.1.2.3 Porendiffusion und chemische Reaktion

Im Vergleich zum Gas-Flüssig-Stoffübergang und zum Flüssig-Fest-Stoffübergang sind die Stofftransportvorgänge im Inneren der porösen Struktur des Katalysatorpartikels sehr komplex und mathematisch aufwendig zu beschreiben, da hier die Transportprozesse mit der chemischen Reaktion einhergehen und sich gegenseitig beeinflussen. Eine vollständig analytische Lösung der Vorgänge kann häufig nur unter vereinfachten Annahmen gefunden werden. Ein solches vereinfachtes Modell wird zur Untersuchung bzw. zum Vergleich mit den Messergebnissen herangezogen.

Der Großteil der katalytisch aktiven Zentren befindet sich bei den meisten heterogenen Katalysatoren auf Grund der hohen inneren Oberfläche im Inneren des Partikels, weshalb die Reaktionspartner durch die Poren diffundieren müssen, um reagieren zu können. Hierbei sinkt durch die chemische Reaktion die Konzentration der Reaktionspartner in Richtung der Mitte des Katalysatorkorns; zur Beschreibung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit müssen folglich die Konzentrationsprofile im Inneren des Pellets berücksichtigt werden. Die ersten quantitativen Untersuchungen des Massentransports in porösen Katalysatoren wurden von Thiele [2], Damköhler [3] und Zeldovich [3] angestellt, und es wurde erstmals der Porennutzungsgrad  $\eta_{\text{pore}}$  eines Katalysators eingeführt. Der Porennutzungsgrad ist definiert als das Verhältnis von effektiver (diffusionslimitierter) Reaktionsgeschwindigkeit zu intrinsischer Reaktionsgeschwindigkeit bei Oberflächenbedingungen:

$$\eta_{\text{pore}} = \frac{r_{\text{eff}}}{r_{\text{int}}(c_{s,i}; T_s)} \quad (2.20)$$

Zur Bestimmung des Porennutzungsgrads bzw. zur Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit muss also das Konzentrationsprofil in Abhängigkeit vom Ort innerhalb der porösen Struktur bekannt sein.

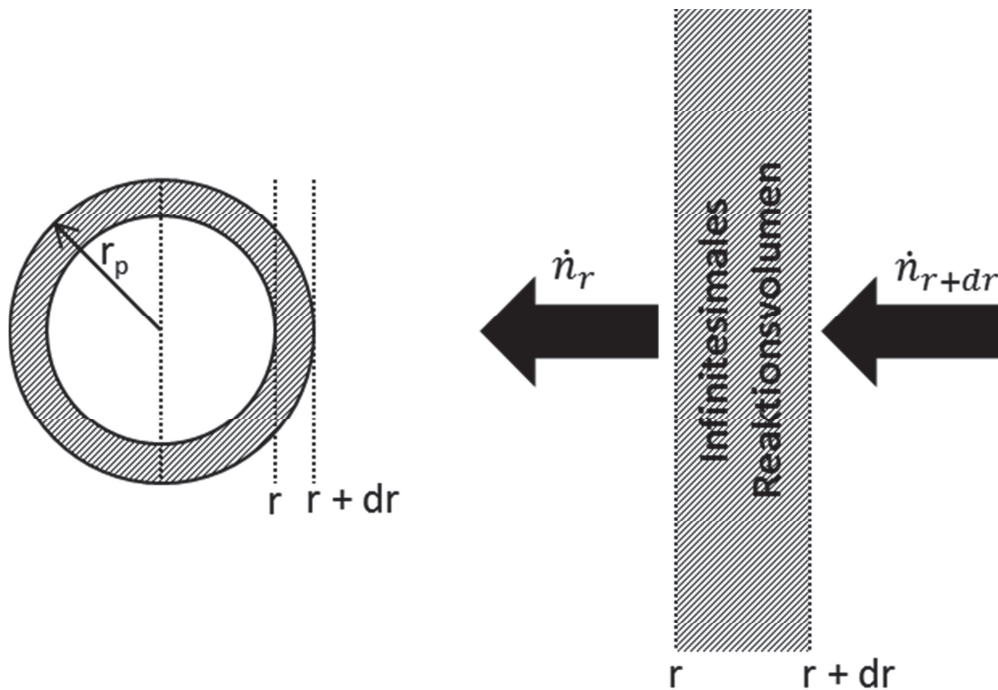
#### **Porennutzungsgrad und Konzentrationsprofil bei einer Reaktion mit nur einer Komponente und einer ersten Ordnung bzgl. deren Konzentration**

In vielen Abhandlungen wird unter sehr einfachen Annahmen das Konzentrationsprofil bzw. der Porennutzungsgrad hergeleitet. An dieser Stelle sei auf das klassische Buch von Satterfield verwiesen [3]. Er stellt eine Massenbilanz unter folgenden Annahmen auf:

1. Der Katalysatorpartikel ist kugelförmig.
2. Es liegen isotherme Verhältnisse vor.
3. Die Diffusionsvorgänge können über das erste Ficksche Gesetz beschrieben werden und der effektive Diffusionskoeffizient ist isotrop.

4. An der irreversiblen Reaktion ist nur eine Komponente beteiligt und die intrinsische Kinetik weist eine ganzzahlige Ordnung  $m$  bzgl. der Konzentration dieser Komponente auf.
5. Es liegt ein stationärer Zustand vor.

Das Bild 2.4 zeigt schematisch einen kugelförmigen Katalysatorpartikel und den infinitesimalen Bilanzraum, in dem die Abhängigkeit der Konzentration von der Ortskoordinate  $r$  hergeleitet wird.



**Bild 2.4** Schematische Darstellung des infinitesimalen Bilanzraumes im kugelförmigen Katalysatorpartikel.

Im oben dargestellten Bilanzraum ist die Reaktionsrate in der Grenzschicht gleich der Differenz der Eduktströme an der Stelle  $r+dr$  und an der Stelle  $r$ . Die Zusammenhänge lassen sich nach Gleichung 2.21 formulieren:

$$4\pi \cdot (r+dr)^2 \cdot D_{eff} \cdot \left. \frac{dc}{dr} \right|_{r+dr} - 4\pi \cdot r^2 \cdot D_{eff} \cdot \left. \frac{dc}{dr} \right|_r = 4\pi \cdot r^2 dr \cdot k_v \cdot c^m \quad (2.21)$$

Bei dem Diffusionsprozess spielt sowohl die Porosität  $\epsilon_p$  als auch die Tortuosität  $\tau_p$  eine entscheidende Rolle, da sich die Moleküle nur in den Hohlräumen des Katalysators bewegen. Dieser Umstand wird durch den effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{eff,i}$  berücksichtigt, der deutlich kleiner sein kann als der molekulare Diffusionskoeffizient  $D_i$ :



$$D_{eff,i} = D_i \cdot \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \quad (2.22)$$

Wird der Konzentrationsgradient an der Stelle  $r+dr$  in Gleichung 2.21 mit einer Taylor-Reihe entwickelt, die nach dem zweiten Term abgebrochen wird, und vernachlässigt man weiterhin alle Terme mit  $dr^2$ , so ergibt sich eine in Gleichung 2.23 dargestellte kurze Form der obigen Differentialgleichung:

$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dc}{dr} = \frac{k_v \cdot c^m}{D_{eff}} \quad (2.23)$$

Praktischerweise kann an dieser Stelle der Thiele-Modul für eine Kugelgeometrie eingeführt werden:

$$\phi_K = r_p \cdot \sqrt{\frac{k_v \cdot c_s^{m-1}}{D_{eff}}} \quad (2.24)$$

Gleichung 2.23 stellt sich dann in der etwas vereinfachten Form dar:

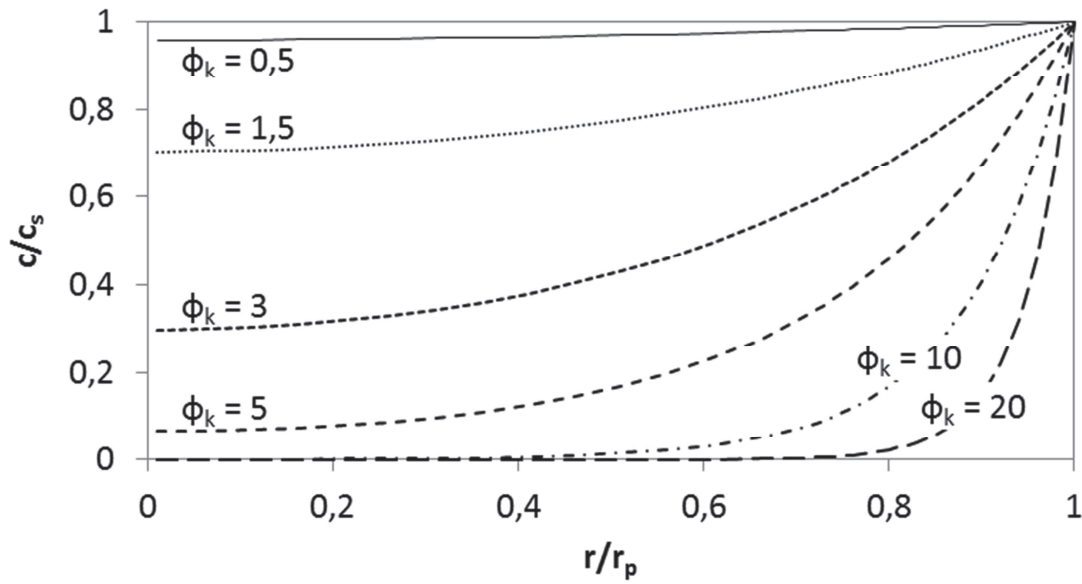
$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dc}{dr} = \frac{\phi_K^2}{r_p^2} \cdot c \quad (2.25)$$

Diese Gleichung muss für die Randbedingungen  $c|_{r=r_p} = c_s$  und  $\frac{dc}{dr}|_{r=0} = 0$  gelöst werden.

Das genaue Vorgehen kann in [3] nachgelesen werden. Für eine Reaktion erster Ordnung, d.h. für  $m = 1$ , kann die Abhängigkeit der Konzentration von der Ortskoordinate nach Gleichung 2.26 angegeben werden:

$$\frac{c}{c_s} = \frac{\sinh\left(\phi_K \cdot \frac{r}{r_p}\right)}{\frac{r}{r_p} \cdot \sinh(\phi_K)} \quad (2.26)$$

In Bild 2.5 ist die normierte Konzentration als Funktion des normierten Radius und des Thiele-Moduls aufgetragen. Je höher der Wert des Thiele-Moduls ist, desto schneller sinkt die Konzentration im Inneren des Katalysatorpartikels. Ab einem bestimmten Wert für den Thiele-Modul fällt die Konzentration so schnell ab, dass praktisch nur noch eine Kugelschale des Katalysatorpartikels zur Reaktion genutzt wird und das Innere vollkommen verarmt. Entsprechend der Definition des Porennutzungsgrades in Gleichung 2.20 kann ein Zusammenhang zwischen dem Porennutzungsgrad und dem Thiele-Modul gefunden werden.



**Bild 2.5** Normierte Konzentration als Funktion des normierten Radius bei unterschiedlichen Thiele-Modulen; Annahme eines kugelförmigen Partikels und einer ersten Ordnung bzgl. der reagierenden Komponente.

Die effektive diffusionslimitierte Reaktionsrate entspricht dem Stoffstrom durch die äußere Schicht des kugelförmigen Katalysators und kann den Annahmen entsprechend mit dem ersten Fickschen Gesetz beschrieben werden:

$$r_{eff} = 4\pi \cdot r_p^2 \cdot D_{eff} \cdot \left( -\frac{dc}{dr} \right)_{r=r_p} \quad (2.27)$$

Führt man die Gleichungen 2.26 und 2.27 zusammen, lässt sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeit nach Gleichung 2.28 berechnen:

$$r_{eff} = 4 \cdot \phi_K \cdot \pi \cdot r_p \cdot D_{eff} \cdot c_s \cdot \left( \frac{1}{\tanh \phi_K} - \frac{1}{\phi_K} \right) \quad (2.28)$$

Mit der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit bei Oberflächenbedingungen für eine Kugelgeometrie (Gleichung 2.29) ergibt sich der Porennutzungsgrad in Abhängigkeit vom Thiele-Modul (Gleichung 2.30):

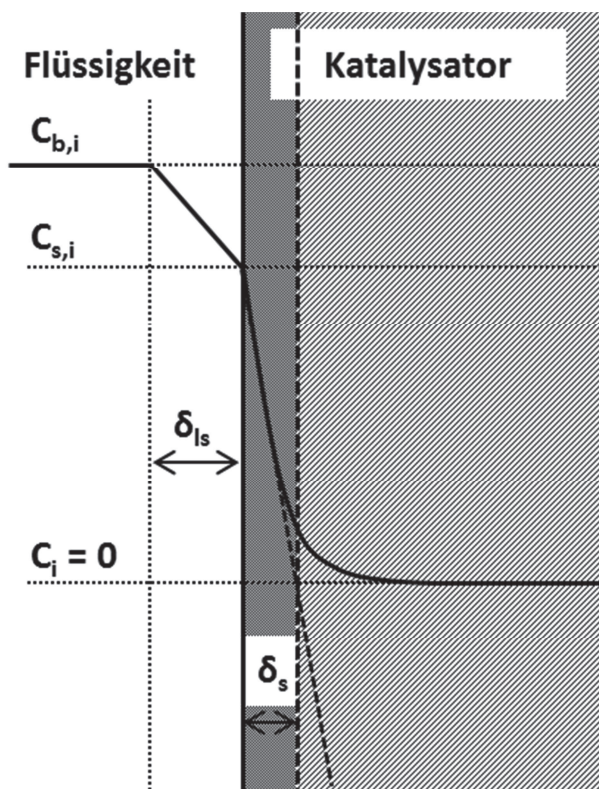
$$r_{int}(c_s) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3 \cdot k_v \cdot c_s \quad (2.29)$$

$$\eta_{Pore} = \frac{3}{\phi_K} \cdot \left( \frac{1}{\tanh \phi_K} - \frac{1}{\phi_K} \right) \quad (2.30)$$

### Porennutzungsgrad bei einer Reaktion zweier Komponenten und beliebiger Ordnungen bzgl. deren Konzentrationen

Die obigen Ausführungen zur Beschreibung des Porennutzungsgrades und des Thiele-Moduls erfolgten unter der Annahme, dass nur eine Komponente reagiert und die Reaktionsordnung eins ist; diese Beschreibung ist für die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Hydrierreaktion nicht zutreffend. Schon aus der Massenbilanz über dem kugelförmigen Volumenelement ergeben sich komplexere Zusammenhänge, da hier sowohl die Konzentrationen des Olefins und des Wasserstoffs als auch deren Reaktionsordnungen berücksichtigt werden müssen:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left( r^2 \cdot \frac{dc_i}{dr} \right) = - \frac{k_v \cdot c_{H_2}^n \cdot c_{C_6H_{12}}^m}{D_{eff,i}} \quad (2.31)$$



**Bild 2.6** Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs der limitierenden Komponente und der inneren Reaktionsschicht.

Diese inhomogenen gekoppelten (der Index  $i$  bezieht sich auf Hexen bzw. auf den Wasserstoff) Differentialgleichungen höherer Ordnung sind auf analytischem Wege nicht lösbar. Daher werden im Folgenden einige vereinfachende Annahmen eingeführt.

Wie in Bild 2.5 dargestellt, nimmt die Konzentration der Edukte in Richtung des Partikelzentrums auf Grund der Reaktion an den katalytischen Zentren ab und findet ihr Minimum im Mittelpunkt des Partikels.

Ist die chemische Reaktion im Vergleich zur Diffusion der Moleküle sehr schnell, z.B. bei hohen Temperaturen, so fällt die Konzentration der limitierenden Komponente schon innerhalb einer kleinen Grenzschicht  $\delta_s$  im Inneren des Pellets auf null ab. Geht man davon aus, dass

die in Bild 2.6 dargestellte Reaktionsschicht im Vergleich zum Radius des Pellets sehr klein ( $\delta_s \ll r_p$ ) ist, kann die Annahme einer ebenen Platte getroffen werden und die Differentialgleichung 2.31 vereinfacht sich deutlich:



$$D_{eff,i} \cdot \frac{d^2 c_i}{dx^2} = k_v \cdot c_{C_6H_{12}}^m \cdot c_{H_2}^n \quad (2.32)$$

Geht man weiterhin davon aus, dass eine Komponente im deutlichen Überschuss vorliegt, so können die Differentialgleichungen 2.32 entkoppelt werden. Ein Kriterium zur Bestimmung, welche Komponente im Überschuss vorliegt, ist in Gleichung 2.33 aufgezeigt (siehe Anhang A).

$$\psi_{H_2,in} = \frac{D_{H_2} \cdot c_{s,H_2}}{D_{C_6H_{12}} \cdot c_{s,C_6H_{12}}} \quad (2.33)$$

Für  $\psi_{H_2,in} \gg 1$  liegt die Wasserstoffkonzentration im deutlichen Überschuss vor und für  $\psi_{H_2,in} \ll 1$  ist die Reaktion durch die  $H_2$ -Konzentration limitiert. Für letzteren Fall kann die Hexenkonzentration im Partikel als konstant angenommen werden und entspricht somit der Oberflächenkonzentration. Ausgehend von einer Limitierung durch den Wasserstoff kann der modifizierte Thiele-Modul nach Gleichung 2.34 angegeben und der Porennutzungsgrad (Gleichung 2.35) somit unabhängig von der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit berechnet werden; eine detaillierte Herleitung dieses Thiele-Moduls findet sich im Anhang A:

$$\phi_{mod,H_2} = \frac{r_p}{3} \cdot \sqrt{\frac{n+1}{2} \cdot \frac{k_v \cdot c_{s,C_6H_{12}}^m \cdot c_{s,H_2}^{n-1}}{D_{eff,H_2}}} \quad (2.34)$$

$$\eta_{Pore} = \frac{1}{\phi_{mod,H_2}} \quad (\text{für } \phi_{mod,H_2} \gg 1) \quad (2.35)$$

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich dann über den Porennutzungsgrad bzw. den Thiele-Modul  $\phi$  berechnen:

$$r_{eff,v} = \eta_{Pore} \cdot r_{int,v} = \frac{1}{\phi_i} \cdot k_v \cdot c_{s,C_6H_{12}}^m \cdot c_{s,H_2}^n \quad (2.36)$$

Nach Zusammenführen der Gleichung 2.34 und 2.36 erkennt man die in Bild 2.2 dargestellte scheinbare Aktivierungsenergie bei einer „reinen“ Porendiffusionslimitierung:

$$r_{eff,v} = \frac{3}{r_p} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \cdot \frac{2}{n+1} \cdot k_{0,v} \cdot D_{0,H_2} \cdot c_{s,C_6H_{12}}^{0,5 \cdot m} \cdot c_{s,H_2}^{0,5 \cdot n + 0,5}} \cdot e^{-\frac{1}{RT} \cdot \frac{E_A + E_D}{2}} \quad (2.37)$$

Liegt eine Porendiffusionslimitierung vor, müsste sich die in Gleichung 2.38 dargestellte Proportionalität ergeben:

$$\frac{r_{eff,v}}{c_{s,C_6H_{12}}^{0,5 \cdot m} \cdot c_{s,H_2}^{0,5 \cdot n + 0,5}} \propto e^{\frac{-(E_A + E_D)}{2} \cdot \frac{1}{RT}} \quad (2.38)$$

#### 2.1.2.4 Zusammenspiel der Stofftransportvorgänge und der chemischen Reaktion

Das Zusammenspiel der einzelnen oben dargestellten Stofftransportprozesse und der chemischen Reaktion ist für nicht ganzzahlige Ordnungen bzgl. Wasserstoff und Hexen mathematisch schwierig darzustellen. Daher wird an dieser Stelle **exemplarisch** die **Annahme einer Ordnung** von null für Hexen ( $m = 0$ ) und eine Ordnung von eins für den Wasserstoff gewählt ( $n = 1$ ).

Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit vereinfacht sich somit zu:

$$r_{int} = k \cdot c_{H_2} \quad (2.39)$$

Die Beschreibung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit über den Gas-Flüssig-Stofftransportübergang bleibt in oben dargestellter Form erhalten:

$$r_{eff} = k_{gl} \cdot A_{gl} \cdot \left( \frac{p_{H_2}}{H} - c_{b,H_2} \right) \quad \text{mit} \quad k_{gl} = \frac{1}{\frac{RT}{H} \cdot \frac{1}{\beta_{gl}} + \frac{1}{\beta_{ll}}} \quad (2.40)$$

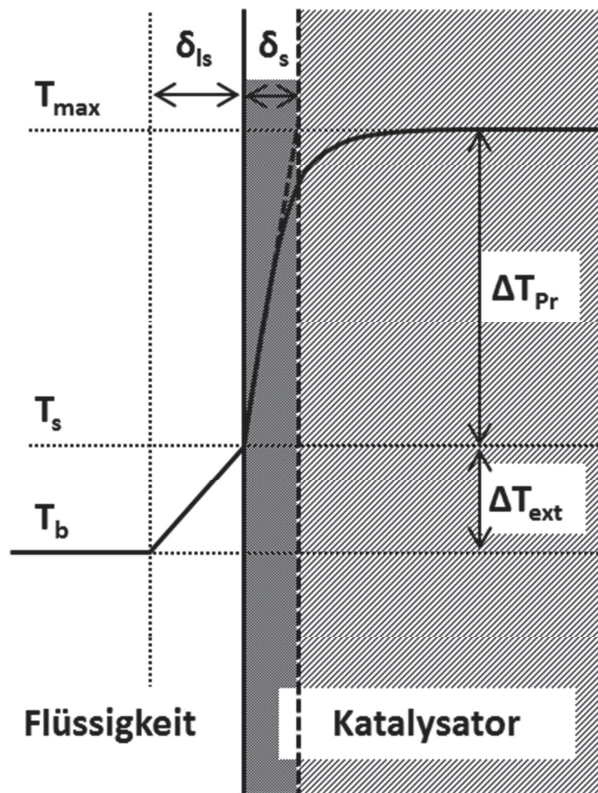
Die Berücksichtigung der Porendiffusion vereinfacht sich unter den gegebenen Annahmen deutlich, da der Thiele-Modul unabhängig von der Hexen- und der Wasserstoffkonzentration ist und die Reaktionsgeschwindigkeit lediglich von der  $H_2$ -Konzentration an der Oberfläche abhängt. Die Oberflächenkonzentration kann über ihren Zusammenhang mit dem Flüssig-Fest-Stoffübergang ermittelt werden:

$$r_{eff} = c_{b,H_2} \cdot \left( \frac{1}{\frac{1}{\beta_{ls,H_2} \cdot A_p} + \frac{1}{\eta_{pore} \cdot k}} \right) \quad (2.41)$$

Führt man die Gleichungen 2.40 und 2.41 zusammen, ergibt sich ein Term zur Beschreibung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit, bei dem deutlich wird, dass alle Transportschritte und auch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit haben können.

$$r_{eff} = \left\{ \left( \frac{RT}{H} \cdot \frac{1}{\beta_{gl}} + \frac{1}{\beta_{ll}} \right) \cdot \frac{1}{A_{gl}} + \beta_{ls,H_2} \cdot A_p + \eta_{pore} \cdot k \right\}^{-1} \cdot \frac{p_{H_2}}{H} \quad (2.42)$$

## 2.1.2.5 Flüssig-Fest-Wärmeübergang



**Bild 2.7:** Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs in der äußeren Grenzschicht und im Inneren des Partikels.

Da die Hydrierung von Hexen exotherm ist, also Wärme produziert, steigt die Temperatur mit sinkender Konzentration der Reaktionsedukte in Richtung des Pelletzentrum an (vgl. Bild 2.6 und Bild 2.7). Die Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport wird deutlich, wenn man die entsprechenden Differentialgleichungen zur Beschreibung der Transportprozesse gegenüberstellt. Der Stoffstrom wird hierbei nach dem ersten Fickschen Gesetz (Gleichung 2.43) und der Wärmestrom nach dem Fourier-Gesetz (Gleichung 2.44) beschrieben. Der Index i bezeichnet hierbei die jeweilige Komponente – Hexen oder Wasserstoff. In Anlehnung an den Stofftransport kann der Wärmetransport über den Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  beschrieben werden;  $\lambda_{\text{eff}}$

stellt nachfolgend die Leitfähigkeit des mit Flüssigkeit gefüllten Katalysators dar:

$$j_{i,m} = -D_{\text{eff},i} \cdot A_{p,m} \cdot \left. \frac{dc_i}{dr} \right|_{r_p} = \beta_i \cdot A_{p,m} \cdot (c_{b,i} - c_{s,i}) = r_{\text{eff},m} \quad (2.43)$$

$$\dot{Q}_m = -\lambda_{\text{eff}} \cdot A_{p,m} \cdot \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r_p} = \alpha \cdot A_{p,m} \cdot (T_b - T_s) = r_{\text{eff},m} \cdot (-\Delta_r H) \quad (2.44)$$

$$r = r_p : \quad c_i = c_{i,s} \quad \text{und} \quad T = T_s \quad (2.45)$$

$$r = r_p - \delta_s : \quad c_{H_2} = 0 \quad \text{und} \quad T = T_{\text{max}} \quad (2.46)$$

Setzt man Gleichung 2.43 in Gleichung 2.44 ein und berücksichtigt die Randbedingungen in Gleichung 2.45 und 2.46, so kann ein Zusammenhang zwischen der Konzentrationsdifferenz vom Pelletzentrum zur Pelletoberfläche und den entsprechenden Temperaturen hergestellt werden. Zur Berechnung der maximalen Temperaturdifferenz im Pellet  $\Delta T_{\text{Pr}}$  [21] wird die Konzentration der limitierenden Komponente bspw. des Wasserstoffs ( $c_{s,H_2}$ ) verwendet, da diese im Zentrum null ist (Gleichung 2.47). Der Index Pr steht für Prater; die dimensionslose Größe  $\Delta T_{\text{Pr}}/T_s$  wird

auch als Prater-Zahl bezeichnet. Die maximale Konzentrationsdifferenz kann in umgekehrter Weise über die Temperaturdifferenz angegeben werden.

Zur Berechnung der maximalen Temperaturdifferenz in der äußeren Grenzschicht ( $\Delta T_{\max, \delta}$ ) um das katalytische Pellet müssen die Bulkkonzentration und die Oberflächenkonzentration berücksichtigt werden. An die Stelle des effektiven Diffusionskoeffizienten und der effektiven Leitfähigkeit treten der molekulare Diffusionskoeffizient und die Wärmeleitfähigkeit des Fluids (Gleichung 2.48):

$$\Delta T_{Pr} = T|_{r=0} - T_s = \frac{D_{H_2, eff} \cdot c_{s, H_2} \cdot (-\Delta_r H)}{\lambda_{eff}} \quad (2.47)$$

$$\Delta T_{\max, \delta_{ls}} = T_b - T_s = \frac{D_{H_2} \cdot (c_{b, H_2} - c_{s, H_2}) \cdot (-\Delta_r H)}{\lambda_l} \quad (2.48)$$

### 2.1.3 Empirische Korrelationen zur Berechnung von Kennzahlen

Die Beschreibung von Wärme- und Stofftransportprozessen über dimensionslose Kennzahlen ermöglicht den Vergleich geometrisch ähnlicher Systeme, ohne aufwendige mathematische Berechnungen anstellen zu müssen. Hierbei werden lediglich die physikalischen Stoffeigenschaften, die Geometrie des zu beschreibenden Systems und die Ortsabhängigkeiten der entsprechenden Größen wie Temperatur oder Konzentration berücksichtigt. Die Kennzahlen der jeweiligen Transportprozesse sind unabhängig von der Abmessung des betrachteten Systems (bspw. der Reaktorgröße oder der Partikeldurchmesser) und werden daher insbesondere für das sogenannte „Scale-up“ verwendet. Die Erkenntnisse, die im Labormaßstab, also im „Kleinen“ gefunden wurden, werden dazu auf größere Systeme übertragen und erste Abschätzungen vorgenommen. *„Ohne auf Einzelheiten einzugehen, muss nachdrücklich gesagt werden, dass Ähnlichkeitsbetrachtungen zwar für den Ingenieur ein wichtiges, keineswegs jedoch ein sicheres Hilfsmittel sind. Die Ähnlichkeitstheorie ist eine formale Methode, die besonders dann schwierig zu behandeln ist, wenn sie auf komplizierte Zusammenhänge, neuartige Anordnungen und wenig untersuchte Vorgänge angewendet wird. Komplizierte und im Einzelnen wenig untersuchte Vorgänge treten aber mit Sicherheit beispielsweise beim Wärme- und Stoffübergang in chemischen Apparaten, ... auf, so dass bei der Übertragung von Ergebnissen mit Hilfe der Ähnlichkeitstheorie von einer Anordnung auf eine neue entsprechende Umsicht geboten ist.... Selbst dann, wenn man die relevanten Ähnlichkeitskennzahlen gefunden hat, muss man sich darüber im Klaren sein, dass jede Ähnlichkeitsannahme Vernachlässigungen enthält und Übertragungen vom Modell auf ein Original immer fehlerbehaftet sein werden [22].“* Die Gültigkeit von Kennzahlen und Analogien muss daher genauestens geprüft

und die Abweichungen des realen Systems von den modellhaften theoretischen Ansätzen analysiert werden.

### 2.1.3.1 Kennzahlen zur Beschreibung der Hydrodynamik

Die Reynolds-Zahl beschreibt die Umströmungsbedingungen einer Oberfläche bzw. eines Partikels in Abhängigkeit von der Umströmungsgeschwindigkeit, der kinematischen Viskosität und einer charakteristischen Länge:

$$Re_{erzw} = \frac{u \cdot d_c}{\nu} \quad (2.49)$$

Die charakteristische Länge muss hierbei dem Problem angepasst gewählt werden; für Kugeln und kurze Zylinder wird häufig der Durchmesser benutzt. Da sich in vorliegender Arbeit die untersuchten Partikel in der Geometrie leicht unterscheiden und die äußere Oberfläche für die Wärme- und Stoffübertragung eine entscheidende Rolle spielt, wurde der Kugeläquivalentdurchmesser als charakteristische Größe gewählt:

$$d_c = \sqrt{\frac{A_p}{\pi}} \quad (2.50)$$

Da bei exothermen Reaktionen Wärme produziert wird, kommt es zu einer natürlichen Konvektion auf Grund der Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und der Bulkphase des Fluids. Die resultierende Reynolds-Zahl setzt sich somit aus der durch Kreislaufführung oder Rühren erzwungenen und der freien Konvektion - auf Grund des Temperaturgradienten - zusammen [23]:

$$Re_{eff} = \sqrt{Re_{erzw}^2 + Re_{äq}^2} \quad (2.51)$$

Die äquivalente Reynolds-Zahl  $Re_{äq}$  errechnet sich über die Grashof-Zahl  $Gr$  bzw. über den thermischen Expansionskoeffizienten  $\beta_{\delta,l}$ :

$$Re_{äq} = \sqrt{\frac{Gr}{2,5}} \quad (2.52)$$

$$Gr = \frac{g \cdot \beta_{\delta,l} \cdot \Delta T \cdot d_c^3}{\nu^2} \quad (2.53)$$

$$\beta_{\delta,l} = -\frac{1}{\rho} \cdot \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (2.54)$$

Der Einfluss der freien Konvektion tritt vor allem im Bereich niedriger erzwungener Reynolds-Zahlen auf, da hier die Überhitzung des Pellets vergleichsweise hoch ist (vergleiche hierzu Bild 5.24 in Abschnitt 5.4.1).

Bei quer angeströmten Zylindern entwickeln sich für den Bereich  $5 < Re < 3 \cdot 10^5$  zwar Wirbel, die Grenzschicht des umströmten Partikels bleibt allerdings laminar. Ab  $Re > 3 \cdot 10^5$  entwickelt sich eine turbulente Grenzschicht, die erst bei  $Re > 3 \cdot 10^6$  vollkommen ausgeprägt ist [24]. In Wandnähe befindet sich in allen Reynolds-Bereichen jedoch stets eine laminare Unterschicht.

### 2.1.3.2 Kennzahlen zur Beschreibung des Wärmetransports

Der Wärmetransport kann durch die dimensionslose Nusselt-Zahl  $Nu$  beschrieben werden. Die Nusselt-Zahl gibt hierbei das Verhältnis des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  zur Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  an und berücksichtigt weiterhin die gewählte charakteristische Größe  $d_c$ :

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d_c}{\lambda} \quad (2.55)$$

Ausgehend vom Fourier-Gesetz kann die Nusselt-Zahl mit der Wärmestromdichte in Verbindung gebracht werden:

$$\dot{Q}_m = -A_{m,p} \cdot \lambda_l \cdot \left. \frac{dT}{dx} \right|_{r_p} = \alpha \cdot A_{m,p} \cdot (T_b - T_s) = \frac{Nu \cdot \lambda_l}{d_c} \cdot A_{m,p} \cdot (T_b - T_s) \quad (2.56)$$

Um den Wärmetransport bzw. die Nusselt-Zahl über empirische Korrelationen zu bestimmen, müssen die Reynolds-Zahl und die Prandtl-Zahl  $Pr$  bekannt sein. Letztere errechnet sich aus den physikalischen Stoffeigenschaften des umströmenden Fluids und ist definiert als das Verhältnis von kinematischer Viskosität  $\nu$  zur Temperaturleitfähigkeit  $a$ :

$$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda} \quad (2.57)$$

Die dimensionslose Nusselt-Zahl lässt sich in ganz allgemeiner Form nach Gleichung 2.58 schreiben:

$$Nu = C_1 + C_2 \cdot Re^m \cdot Pr^n \quad (2.58)$$

Für den Fall, dass keine erzwungene Umströmung (bspw. durch Rühren) vorliegt, nimmt die Nusselt-Zahl einen minimalen Wert von  $C_1$  an. Für unterschiedliche Geometrien und Strömungszustände können bspw. in [25] unterschiedliche Konstanten und Gültigkeitsbereiche gefunden werden.

Nach [26] und [27] sind nachfolgende Korrelationen für Einzelkugeln bzw. einzelne Zylinder sinnvoll:



$$Nu = 2 + \sqrt{Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2} \quad (2.59)$$

$$Nu_{lam} = 0,664 \cdot \sqrt{Re_{erzw}} \cdot \sqrt[3]{Pr} \quad (2.60)$$

$$Nu_{turb} = \frac{0,037 \cdot Re_{erzw}^{0,8} \cdot Pr}{1 + 2,443 \cdot Re_{erzw}^{-0,1} \cdot (Pr^{2/3} - 1)} \quad (2.61)$$

Die Nusselt-Zahl setzt sich demnach aus einem laminaren und einem turbulenten Anteil zusammen. Der Gültigkeitsbereich für Kugeln liegt für Re im Bereich von 0,1 bis  $10^4$  und für Pr bzw. Sc im Bereich von 0,6 bis  $10^4$ . Für Zylinder ist sowohl der gültige Reynolds-Bereich von 100 bis  $10^4$  als auch der Gültigkeitsbereich von Pr von 0,6 bis 1300 etwas kleiner als für Kugeln.

### 2.1.3.3 Kennzahlen zur Beschreibung des Stofftransports

Die für technische Anwendungen entwickelten empirischen Korrelationen zum Stofftransport bedienen sich der Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport. Die Bestimmung des Wärmetransports stellt hierbei den Ausgangspunkt dar, weil sich die „Oberflächentemperatur“ (zumindest in den Dimensionen einer technischen Anwendung) bzw. die Temperatur im Allgemeinen experimentell wesentlich einfacher ermitteln lässt als die entsprechenden Konzentrationen.

Der dimensionslose Stofftransport wird durch die Sherwood-Zahl Sh beschrieben, die ähnlich der Nusselt-Zahl das Verhältnis des gesamten Stofftransports zum rein diffusiven Stofftransport darstellt:

$$Sh = \frac{\beta_i \cdot d_c}{D_i} \quad (2.62)$$

$\beta_i$  bezeichnet dabei den Stofftransportkoeffizienten und  $D_i$  den molekularen Diffusionskoeffizienten der Komponente i. Ausgehend vom ersten Fickschen Gesetz kann die Sherwood-Zahl mit der Stoffstromdichte bzw. der Reaktionsgeschwindigkeit in Verbindung gebracht werden:

$$\begin{aligned} j_i = r_{eff,m} &= -D_{eff,i} \cdot A_{p,m} \cdot \left. \frac{dc}{dx} \right|_{r_p} = \beta_i \cdot A_{m,p} \cdot (c_{b,i} - c_{s,i}) \\ &= \frac{Sh_i \cdot D_i}{d_c} \cdot A_{m,p} \cdot (c_{b,i} - c_{s,i}) \end{aligned} \quad (2.63)$$

Das Analogon zur Prandtl-Zahl ist in der Stoffübertragung die Schmidt-Zahl, die das Verhältnis der kinematischen Viskosität zur molekularen Diffusion wiedergibt:

$$Sc_i = \frac{\eta}{\rho \cdot D_i} = \frac{\nu}{D_i} \quad (2.64)$$

Ersetzt man in den Gleichungen 2.59 bis 2.61 die Prandtl-Zahl durch die Schmidt-Zahl, so erhält man die entsprechenden Korrelationen zur Berechnung der Sherwood-Zahl für eine Einzelkugel, wobei der Gültigkeitsbereich der gleiche bleibt:

$$Sh_i = 2 + \sqrt{Sh_{lam,i}^2 + Sh_{turb,i}^2} \quad (2.65)$$

$$Sh_{lam,i} = 0,664 \cdot \sqrt{Re_{erzw}} \cdot \sqrt[3]{Sc_i} \quad (2.66)$$

$$Sh_{turb,i} = \frac{0,037 \cdot Re_{erzw}^{0,8} \cdot Sc_i}{1 + 2,443 \cdot Re_{erzw}^{-0,1} \cdot (Sc_i^{2/3} - 1)} \quad (2.67)$$

#### 2.1.3.4 Anwendbarkeit der Analogie zwischen Impuls-, Wärme- und Stofftransport

Die eingeschränkte Anwendbarkeit der Analogie zwischen Impuls-, Wärme- und Stofftransport wird schon deutlich, wenn man beachtet, dass der Wärme- und Stoffübergang in komplizierter Weise von vielen Faktoren abhängen. Beispielsweise spielt die Bauform des „Wärmeüberträgers“ eine große Rolle, wobei hierbei nicht nur die geometrische Bemessung sondern auch die Oberflächenbeschaffenheit und die Strömungsführung gemeint sind. Weiterhin nehmen die Konzentrationen, die Temperatur, der konvektive Massentransport und die Strömungstypen Einfluss auf die Transportprozesse und oftmals sind die genauen physikalischen Stoffeigenschaften im untersuchten Temperatur- und Druckbereich nicht bekannt.

Der für vereinfachte und anwendungsbezogene Berechnungen eingeführte Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  und der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  ergeben sich aus der für beide Prozesse analogen Bedingung, dass konvektive Anteile an der Wand vernachlässigt werden dürfen und keine Reaktionen auftreten. Schon bei hohen Stoffstromdichten - bzw. bei hohen Konzentrationsdifferenzen - ist die erste Bedingung nicht erfüllt, d.h. die Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport gilt streng genommen nur für kleine Konzentrationen der zu übertragenden Komponente. Bei hohen Konzentrationsgradienten können vergleichsweise hohe Normalgeschwindigkeiten (senkrecht zur Übertragungsfläche) auftreten, die das Strömungsfeld verändern [22].

Im Falle einer Bildung von Gas-Dampf-Blasen entsteht ein zusätzlicher konvektiver Stoffstrom. Nach Maurus [28] können die Normalgeschwindigkeiten zur Wärmeübertragungsfläche im Fall von Siedeprozessen beträchtliche Werte annehmen. Die Analogie zwischen Impuls-, Wärme- und Stofftransport verliert daher bei diesen Prozessbedingungen ihre Gültigkeit.



Untersuchungen von Gumnitskii und Mastruk [12] zur Löslichkeit von Feststoffen in Flüssigkeiten unter Vakuumbedingungen, bei denen sich Gas-Dampf-Blasen bilden, zeigten, dass bei hohen Wärmestromdichten keine Proportionalität von Stoffübergangskoeffizient und Wärmeübergangskoeffizient besteht; im Bereich einer intensiven Blasenbildung nahm der Wärmeübergangskoeffizient deutlich stärker zu als der Stoffübergangskoeffizient.

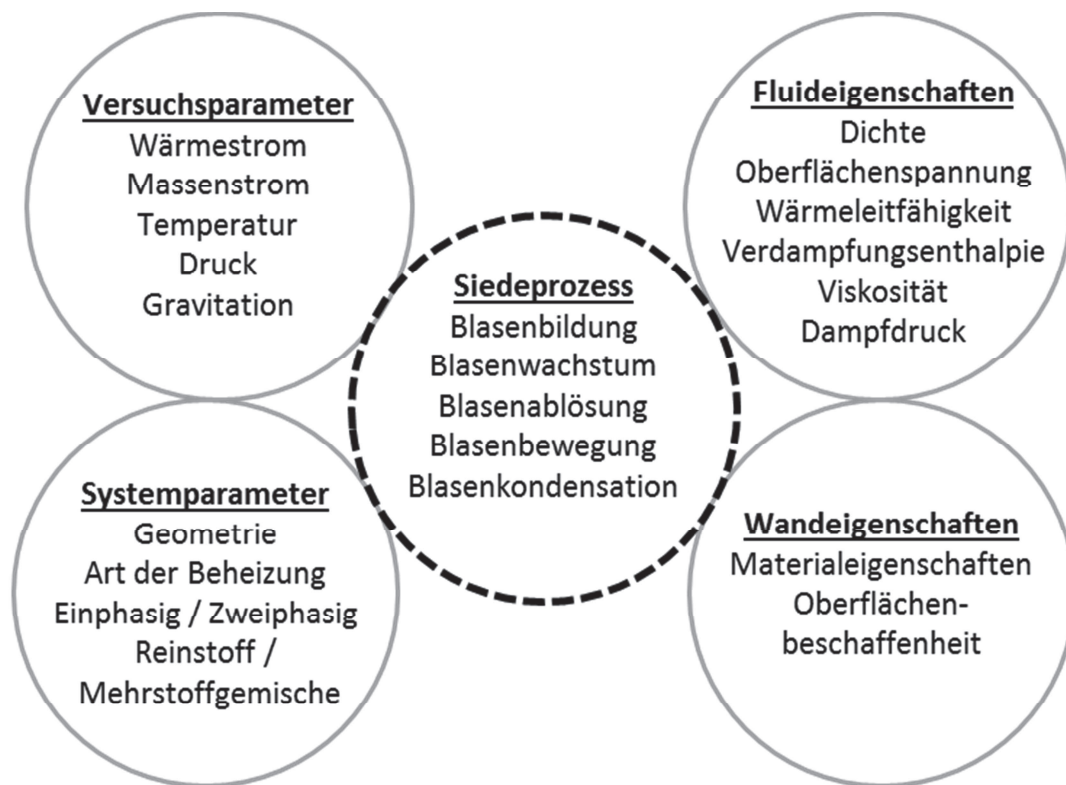
## **2.2 Siedeprozesse**

Bei der katalytischen Stoffumsetzung wird konventionell von einer durch die Prozessführung erzwungenen konvektiven Wärme- und Stoffübertragung an der Flüssig-Fest-Phasengrenze ausgegangen. Diese lässt sich, wie in Abschnitt 2.1.3 diskutiert, durch physikalische Größen wie die Dichte, die Viskosität, die Wärmeleitfähigkeit, etc. und eine geometrische Größe beschreiben. Dementgegen stehen bei klassischen (technischen) Siedeprozessen vielmehr diejenigen Variablen im Mittelpunkt, die direkt mit dem Phasenwechsel verknüpft sind; hierzu zählen die Verdampfungsenthalpie, die Siedetemperatur und die Grenzflächenspannung. Weiterhin sind auch die Oberflächenbeschaffenheit und der Werkstoff bspw. technischer Wärmeüberträger von enormer Bedeutung. Auf Grund der Vielzahl der Variablen, die es bei Siedevorgängen zu berücksichtigen gilt, ist es vergleichsweise schwierig, eine Berechnungsmethode zur Bestimmung von Wärmeübergangskoeffizienten anzugeben. Schon die Vielzahl an unterschiedlichen Modellen zur Beschreibung der Blasendynamik bzw. der resultierenden Wärme- und Stoffübertragung zeigen, dass man von einer geschlossenen Theorie zur Beschreibung der Prozesse weit entfernt ist. Der Großteil der Untersuchungen von Siedeprozessen bezieht sich auf die Auslegung von Wärmetauschern aller Art zur Abfuhr hoher Wärmeströme. Im Vergleich zur rein konvektiven Wärmeübertragung bietet das Blasensieden die Möglichkeit, bei vergleichsweise geringen Temperaturdifferenzen zwischen der „beheizten“ Wand und dem Fluid große Wärmeströme zu übertragen. Ursprünglich fand die Siedekühlung ihren Einsatz im Bereich chemischer Reaktoren, Kernreaktoren und Raketenantriebe, wird aber in jüngerer Vergangenheit auch bei der Kühlung von Verbrennungsmotoren oder elektronischen Bauteilen eingesetzt.

Weiterhin kann ein Siedeprozess auch im Bereich der Elektrolyse, der Stoffauflösung, bei Reaktionen mit einer Gasproduktion oder bei exothermen Reaktionen stattfinden; diese Siedeprozesse unterscheiden sich jedoch maßgeblich von der klassischen Betrachtung.

### 2.2.1 Der klassische Siedeprozess

Der Siedeprozess setzt sich zusammen aus einer Blasenbildung, dem Blasenwachstum, dem Ablösen, der Blasenbewegung und der Blasenkondensation. Auf diese Vorgänge wirken eine Vielzahl von Einflussfaktoren, die sich in vier wesentliche Gruppen einteilen lassen: die Versuchsparameter, die Systemparameter, die Stoffeigenschaften und die Wandeigenschaften. Bild 2.8 stellt die verschiedenen Parameter grafisch dar.

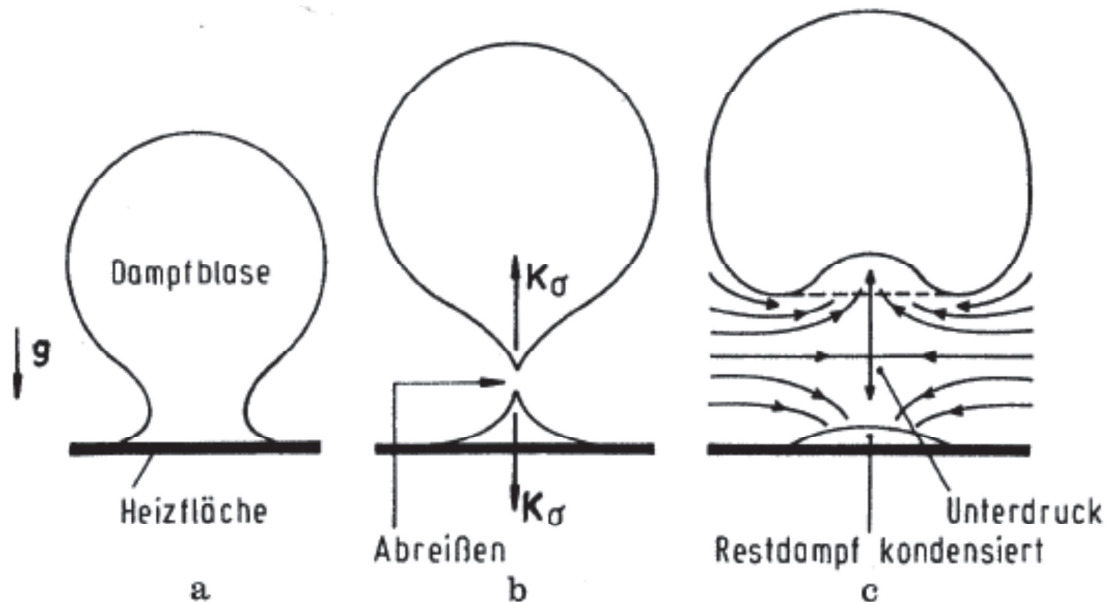


**Bild 2.8** Der klassische Siedeprozess und seine Einflussfaktoren.

Eine Gas-Dampf-Blasenbildung (Bild 2.9) findet stets in Poren bzw. Vertiefungen auf der Siede­fläche statt. Diese dienen als Keimstellen, deren Anzahl mit steigender Temperatur zunimmt. Die wandnahe und überhitzte Flüssigkeit liefert die zum Blasenwachstum nötige Energie, weshalb sich die Heizfläche unterhalb der wachsenden Blase abkühlt. Sobald die Auftriebskraft die Haftkraft übersteigt, löst sich die Blase und in ihrem Nachlauf wird eine Driftströmung induziert. Für den Fall, dass die Kerntemperatur des Fluid geringer ist als die Sättigungstemperatur, kommt es am Blasen­kopf zu einer Kondensation, wobei die Blase mit steigender Unterkühlung immer schneller kollabiert.

Die aus dem Siedeprozess resultierende Wärmeübertragung wird in der Literatur sehr konträr diskutiert. Die ersten Untersuchungen zur Verdampfung und zu Siedeprozessen wurden von Jakob und Fritz [30] durchgeführt; in ihren Modellvorstellung ist al-

lein die **Agitationswirkung** der wachsenden und aufsteigenden Blasen für eine verbesserte Wärmeübertragung verantwortlich. Dementgegen proklamierten McAdams [31], Rohsenow und Clark [32], dass die bei der Blasenbildung und deren Kondensation übertragene **latente Wärme** den wesentlichen Teil des Wärmetransports darstellt, und Forster und Zuber [33] machen hierfür die durch Pumpwirkung der wachsenden und kondensierenden Blasen verursachte **Mikrokonvektion** verantwortlich.



**Bild 2.9** Abreißvorgang nach Mitrovic [29]: a) Form der anhaftenden Blase; b) Einschnüren und Abreißen der Blase; c) Kondensation des Dampfrestes und Flüssigkeitsströmung.

Der in der Literatur als Marangoni-Konvektion bezeichnete Effekt wird in den Arbeiten von Zell [34] und Vogel [35] diskutiert. Hierbei kommt es auf Grund temperaturbedingter unterschiedlicher Oberflächenspannungen entlang der Grenzfläche zu einer **Grenzflächenkonvektion**. Die **Mikroschichttheorie** [36] geht davon aus, dass die wachsende Blase von einer dünnen überhitzten Grenzschicht zwischen der Blase und der Grenzschicht gespeist wird. Diese fünf Modelle zur Beschreibung der Wärmeübertragung beim Blasensieden stellen nur einen Teil der unterschiedlichen Modellvorstellungen dar. Weitere Modelle können bspw. in [37], [38], [39] oder [40] gefunden werden. Die Vielzahl der unterschiedlichen Modelle macht die Komplexität der Wärmeübertragung bei Siedevorgängen deutlich und sicherlich treten die verschiedenen Effekte in unterschiedlicher Ausprägung gemeinsam auf.

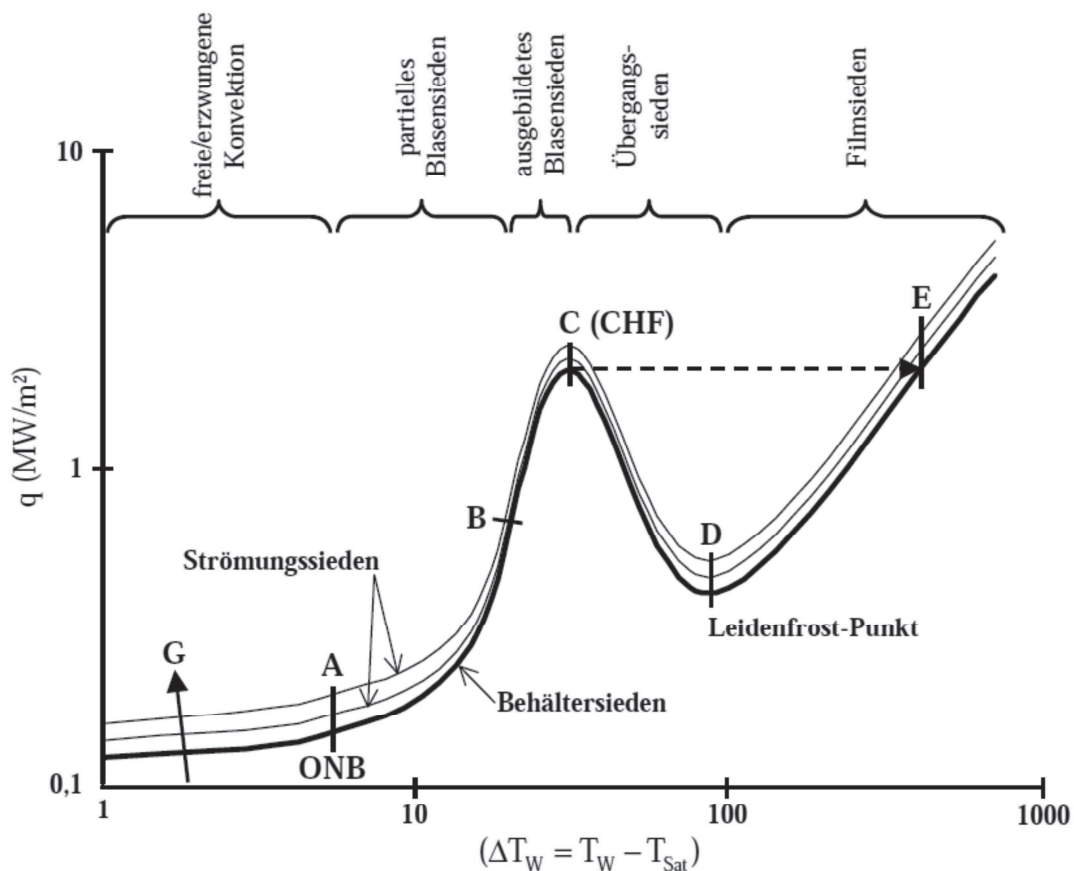
Hinsichtlich einer technischen Anwendung von Siedeprozessen sind weiterhin nicht nur die Mechanismen der Wärmeübertragung von Interesse sondern auch deren Wechselwirkung mit den verwendeten Materialien und der Einfluss der jeweiligen Prozessführung.

Bei der Materialauswahl zeigte sich, dass natürlich die Leitfähigkeit aber vor allem auch die Benetzbarkeit und die Oberflächenbeschaffenheit des Materials eine entscheidende Rolle für die Wärmeübertragung bei Siedeprozessen spielen. Jakob und Fritz [30] demonstrierten, dass eine einfache Modifikation der Wärmeübertragungsfläche unterschiedliche Wärmeübertragungsraten zur Folge hat. So konnten durch Anritzen der untersuchten Oberfläche bis zu viermal größere Wärmeübergangskoeffizienten im Vergleich zu einer polierten glatten Oberfläche realisiert werden. Die Zahl der Verdampfungsstellen stieg hierbei deutlich an, und eine ausgeprägte Blasenbildung setzte schon bei einer geringeren Heizleistung ein.

Wie die Materialauswahl übt die Prozessführung einen enormen Einfluss auf den Wärmeübergang aus. Sowohl die Geometrie des Wärmeüberträgers als auch die Strömungsform beeinflussen den Siedeprozess. So muss zunächst zwischen reinem Behältersieden (bei freier Konvektion) und dem Strömungssieden (bei erzwungener Konvektion) unterschieden werden; auch der Siedeprozess unterteilt sich in verschiedene Regime. Die unterschiedlichen Bereiche können anhand der Siedekurve von Nukiyama erklärt werden (Bild 2.10). Im Bereich niedriger Überhitzung kommt es zu einer rein konvektiven Wärmeübertragung ohne Phasenwechsel. Ab Punkt A (engl. onset boiling point – ONB) können erste Blasen entstehen und der Bereich zwischen A und B stellt den Übergang zwischen vorwiegend einphasiger Wärmeübertragung mit einem geringen Blasenanteil und der Wärmeübertragung mit einer hohen Blasendichte dar; in diesem Bereich nimmt der Einfluss der Umströmungsgeschwindigkeit mit zunehmender Überhitzung ab. Für ein vollausgeprägtes Blasensieden ist der Bereich zwischen Punkt B und C charakteristisch; hier steigt die Wärmestromdichte steil an, wobei die Wandtemperatur nur leicht zunimmt. Nach Maurus [28] ist die Wärmeübertragung in diesem Bereich so intensiv, dass die erzwungene Konvektion keinen Einfluss mehr hat (ungeachtet dessen, ob die Anwesenheit von Gas-Dampf-Blasen den Wärmeübergang senkt oder durch Turbulenzproduktion erhöht). Die maximale Wärmeübertragung des Blasensiedens ist im Punkt C (engl. critical heat flux – CHF) erreicht, gefolgt von einem sehr kleinen instabilen Siedebereich und der sogenannten Siedekrise, bei der sich ein Dampffilm auf der Oberfläche bildet, der die Wärmeübertragung enorm verschlechtert.

Ein weiterer bedeutender Einflussfaktor stellt die Fluidtemperatur dar. Hat der Kern der Flüssigphase die Sättigungstemperatur erreicht, so können die Gasblasen im Kern der Flüssigkeit bestehen. Ist die Flüssigphase jedoch unterkühlt, so kondensieren die Blasen sehr schnell und bei einer deutlichen Unterkühlung liegt lediglich ein Oberflächensieden vor. Beim Oberflächensieden entstehen sehr große Wärmeübertragungs-

raten, da starke Turbulenzen sowohl durch das Blasenwachstum als auch durch deren Kondensation entstehen.



**Bild 2.10** Schematische Darstellung der verschiedenen Siederegime anhand der Siedekurve für Wasser (Nukiyama-Kurve) [28].

### 2.2.2 Analoge Mechanismen zum klassischen Siedeprozess

In den obigen Ausführungen wird qualitativ das Verhalten des Wärmeübergangs bzw. der Blasenbildung bei Wärmetauschern oder bei Siedeprozessen mit einer externen Beheizung erläutert. Schon bei diesen vergleichsweise einfachen Prozessen zeigt sich, dass eine Vielzahl von Faktoren auf die Blasenbildung Einfluss nehmen. Die Zusammenhänge stellen sich noch deutlich komplexer dar, wenn die Wärmeproduktion nicht extern erfolgt, sondern mit einem Stofftransport in der Grenzschicht verknüpft ist, oder falls es an der Übertragungsfläche zu einer reaktionsbedingten Gasproduktion kommt.

Bei der Elektrolyse, beim Auflösen von Feststoffen oder bei chemischen Reaktionen kann es zu einer Produktion von Gasen bzw. zu einer Bildung von Gasblasen an der entsprechenden Feststoffoberfläche kommen. Das Phänomen der Blasenbildung

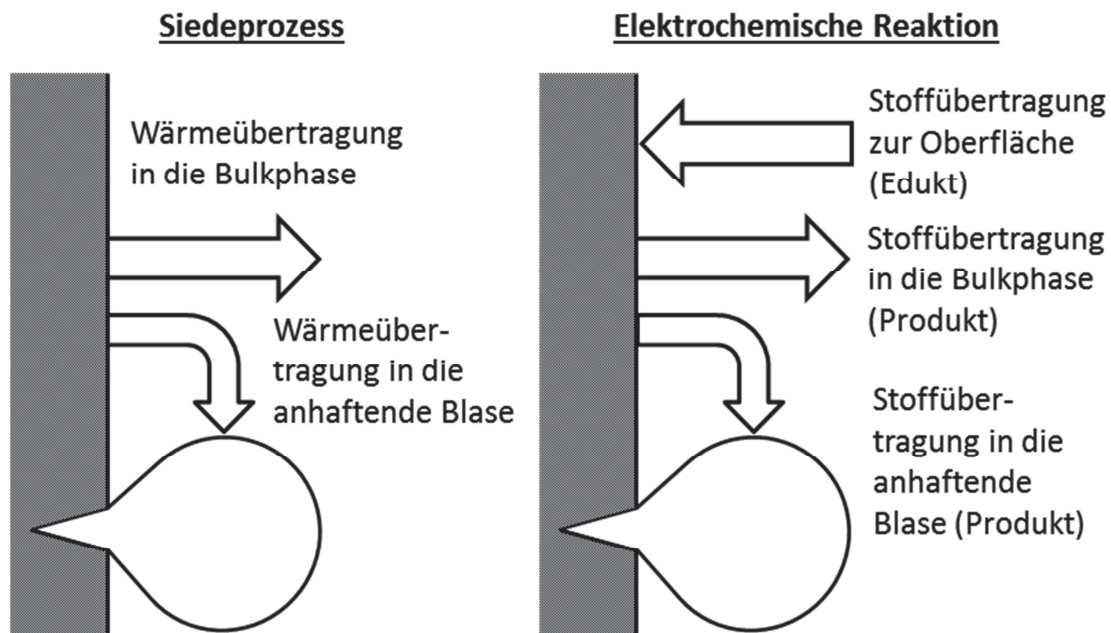
scheint hierbei dem der Siedeprozesse ähnlich, obgleich ein grundlegend anderer Mechanismus vorliegt.

Vogt, Aras und Balzer beschreiben in [11] die Grenzen der Analogie zwischen Siedeprozessen und der Gasfreisetzung an Elektroden. Beide Fälle weisen die Gemeinsamkeit auf, dass unter bestimmten Prozessbedingungen Gasblasen entstehen können. Im Fall der Siedeprozesse muss es zu einer Überhitzung und bei der Gasfreisetzung zu einer Übersättigung der grenzflächennahen fluiden Phase kommen, damit sich Gasblasen bilden können. In beiden Fällen wird ein Teil der Feststoffoberfläche mit anhaftenden Blasen belegt und die Austauschfläche verringert. Weiterhin induziert das Wachstum und Ablösen der Gasblasen von der Wand auch im Fall der Elektroden Mikrokonvektionen, die sowohl den Wärme- als auch den Stofftransport bestimmen. In Anwesenheit von Gasblasen findet, entsprechend der Wärmeübertragung beim Sieden, auch bei der Gasfreisetzung die Übertragung auf zwei Wegen statt. Ein Teil des gelösten Gases geht in die anhaftenden Gasblasen über, ein anderer Teil direkt in die Bulkphase und trägt ggf. von dort aus zum Blasenwachstum bei. Trotz der Gemeinsamkeiten konnte bei der elektrochemischen Umsetzung von Wasser (NTP) lediglich 5 % der Gasbildungsrate des entsprechenden Siedeprozesses realisiert werden. Als Grund wird die unterschiedliche Oberflächenspannung, aber vielmehr noch die bei der Elektrolyse auftretende Stofftransportlimitierung der Reaktanden, aufgeführt. Im Gegensatz zum Siedeprozess muss bei der elektrochemischen Umsetzung Wasser an die Phasengrenze (Fest-Flüssig) nachgeliefert werden, damit sich weiterhin Gas bilden kann. Mit steigendem Strom steigt der Belegungsgrad der Elektroden mit Gasblasen, weshalb sich die resultierende Stromdichte der übrigen aktiven Fläche stark erhöht und schlussendlich den sogenannten Grenzstrom erreicht, bei dem die Oberflächenkonzentration auf null abfällt und die Stoffumsetzung somit einbricht. Dieses Verhalten wird in der industriellen Aluminiumproduktion auch Anodeneffekt genannt [41]. Auf Grund des zur Gasproduktion notwendigen überlagerten Stoffstroms hin zur Reaktionsoberfläche besteht folglich keine ganzheitliche Analogie zu den Siedeprozessen, bei denen der Wärmetransport nur in einer Richtung stattfindet (vergleiche Bild 2.11). Eine Art Filmsieden kann bei der Elektrolyse daher nicht auftreten.

Wie bei der elektrochemischen Stoffumsetzung kann es auch bei katalytischen Reaktionen mit Gasproduktion zu einer Gas-Dampf-Blasenbildung kommen. Oehmicen stellt hierzu in seiner Dissertation [42] die Zersetzung von Wasserstoffperoxid vor. Die Stofftransportwege entsprechen hierbei denen der elektrochemischen Reaktion in Bild 2.11. Hinsichtlich des Wärmetransportes stellt sich das untersuchte System deutlich komplexer dar als der klassische Siedeprozess, da die Geschwindigkeit der



exothermen Reaktion und somit die Wärmeproduktion sowohl von der Konzentration des Eduktes an den katalytischen Zentren als auch von der Temperatur abhängen. Die Interaktion von Stofftransport und Wärmetransport zeigt hier im Bereich einer intensiven Blasenbildung folglich ein chaotisches bzw. dynamisches Verhalten. Die Blasenbildung und deren Einfluss auf die Hydrodynamik nehmen bei der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung mit steigender Eduktkonzentration und somit steigender Gasbildungsrate zu, so dass bei einer intensiven Blasenbildung kein Einfluss der Umströmungsgeschwindigkeit mehr beobachtet werden kann. Vergleiche hierzu in Bild 2.10 den Bereich B  $\rightarrow$  C. Weiterhin musste die Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport in Frage gestellt werden, da der Wärmeübergang im gesamten Konzentrationsbereich eine Abhängigkeit von der Umströmungsgeschwindigkeit aufweist. In Abschnitt 5.5 findet sich eine Darstellung dieser Ergebnisse, da die Vorgänge bei der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung denen der vorliegenden Untersuchung sehr ähnlich sind.



**Bild 2.11** Schematischer Vergleich der Übertragungswege von Wärme beim Sieden (links) und Stoffen an gasfreisetzenden Elektroden (rechts); bei der Elektrolyse kommt es zu einer Überlagerung der Stoffströme, wobei der Edukt- und der Produktstrom entgegengesetzt sind.

### 2.3 Die Oszillationstheorie

Die obigen Ausführungen haben gezeigt, dass die Siedevorgänge beim Einsatz klassischer Wärmeüberträger schon äußerst komplex sind und von einer Vielzahl von Parametern abhängen. In technischen Siedeapparaturen, die im wesentlichen Bestandteil bisheriger Untersuchungen waren, ist die Übertragungsfläche bzw. das verwendete Material inert und liefert lediglich notwendige Keimstellen zur Bildung von Gas-Dampf-Blasen; die Vorgänge im Inneren der Materialien werden nicht berücksichtigt

(insofern diese überhaupt eine poröse Struktur aufweisen). Am Beispiel der elektrochemischen Reaktion, aber vielmehr noch am Beispiel der katalytischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung, wird deutlich, dass die Wärme- und Stofftransportvorgänge bei einer stofflichen Umsetzung noch deutlich komplexer sind. Da die Transportprozesse hierbei direkt mit der chemischen Reaktion verknüpft sind und diese in aller Regel im Inneren eines porösen Feststoffes stattfinden, kommt es im Fall einer Gas-Dampf-Blasenbildung zu einem äußerst komplexen Wechselspiel aus innerem und äußerem Wärme- und Stofftransport sowie der chemischen Reaktion. Die Oszillationstheorie erklärt qualitativ die Vorgänge innerhalb und außerhalb einer katalytischen porösen Struktur; unter entsprechenden Prozessbedingungen wird sowohl bei exothermen Reaktionen als auch bei Reaktionen mit Gasproduktion eine Bildung von Gas- und Dampfblasen innerhalb der Porenstruktur des Feststoffs angenommen. Durch die Blasenbildung, das Wachstum und das Ablösen kommt es zu einer oszillierenden Bewegung der Flüssigphase in den Poren des Katalysators. Diese Oszillationen beeinflussen die Hydrodynamik und somit die Konzentrationsverhältnisse in und um das katalytische Pellet.

Obwohl die Oszillationstheorie keine quantitativen Aussagen oder Vorhersagen hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit, der Konzentrationsverhältnisse oder der Temperaturprofile realer Systeme erlaubt, stellt sie dennoch ein hilfreiches Mittel dar, um die Vorgänge unter idealisierten Bedingungen und vereinfachten Annahmen qualitativ zu beschreiben und besser zu verstehen. Die Kriterien zur Blasenbildung und einige qualitative Vorhersagen werden daher an dieser Stelle vorgestellt, eine tiefergehende Diskussion kann in der entsprechenden Literatur [4–10] gefunden werden.

### **2.3.1 Hintergrund und Einflussfaktoren bei der oszillierenden Blasenbildung**

Im Zuge der Oszillationstheorie werden zwei prinzipielle Reaktionstypen unterschieden; sowohl bei dreiphasig katalysierten Reaktionen mit einer Gasproduktion als auch bei exothermen dreiphasig katalysierten Reaktionen kann es zu einer Gas-Dampf-Blasenbildung kommen. Obgleich sich die beiden Reaktionstypen grundlegend unterscheiden, kann die Beschreibung des Oszillationsprozesses analog erfolgen.

Im Fall der gasproduzierenden Reaktion (z.B. die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) führt eine Übersättigung der Flüssigphase mit der gasförmigen Komponente im Inneren der porösen Struktur zur Blasenbildung. Eine Übersättigung tritt hierbei auf, wenn der diffusive Stofftransport hin zur Katalysatoroberfläche geringer ist als die Gasbildungsrate im Inneren des Pellets. Entsprechend ist bei exothermen Reaktionen (wie der Hexenhydrierung) eine bestimmte Überhitzung notwendig, damit Gas-Dampf-Blasen



entstehen können; zu einer Überhitzung kommt es, wenn die produzierte Wärme die abgeführte Wärmemenge übertrifft.

Zum Verständnis der Blasenbildung bzw. der Blasendynamik müssen zunächst die Druckverhältnisse in einer und um eine Gas-Dampf-Blase dargestellt werden. Die Grenzflächenspannung übt hierbei einen bestimmten Druck auf das Innere einer Gas-Dampf-Blase aus. Dieser Druck kann über die Grenzflächenspannung und den Blasenradius beschrieben werden:

$$\Delta p_B = \frac{4\sigma}{d_B} \quad (2.68)$$

Der zusätzliche Druckanteil wird bei exothermen Reaktionen oder auch Siedeprozessen durch die Überhitzung der Flüssigphase und die daraus resultierende lokale Steigerung des Dampfdrucks kompensiert<sup>(3)</sup>.

Weiterhin zeigt Gleichung 2.68, dass beim Entstehen einer Blase theoretisch unendlich große Blaseninnendrucke vorliegen müssen. Schon die Beobachtung klassischer Siedeprozesse hat gezeigt, dass Gas-Dampf-Blasen stets an Unebenheiten der begrenzenden Gefäßwand bzw. der Wärmeübertragungsfläche entstehen. Die Poren im Feststoff spielen folglich eine entscheidende Rolle bei der Blasenbildung und dennoch sind die dort ablaufenden Prozesse bisher weitgehend ungeklärt; möglicherweise bilden kleinste in den Poren anhaftende „Gaspolster“ den Blasenkeim.

Da chemische Reaktionen hauptsächlich innerhalb des Porennetzwerkes stattfinden (die innere Oberfläche eines Katalysators ist in aller Regel deutlich größer als die äußere), stehen bei der Oszillationstheorie hauptsächlich die Prozesse im Inneren des Katalysatorpartikels im Fokus. Der Kapillardruck innerhalb einer Katalysatorpore kann entsprechend Gleichung 2.69 angegeben werden [43]:

$$\Delta p_{kap} = \frac{4\sigma}{d_{pore}} \quad (2.69)$$

Der Gesamtdruck einer Blase innerhalb einer Pore setzt sich dann aus dem Kapillardruck  $\Delta p_{kap}$  und dem Umgebungsdruck bzw. dem Reaktordruck  $p_R$  zusammen:

$$p_B = p_R + \Delta p_{kap} \quad (2.70)$$

Im Unterschied zu klassischen Wärmeübertragungsvorgängen ist der Reaktordruck bei chemischen Reaktionen wie der Hydrierung von 1-Hexen meist deutlich größer als der Dampfdruck, da eine ausreichende Menge an Reaktionsgas bereitgestellt werden

<sup>(3)</sup> Da sich die Inhalte der vorliegenden Arbeit im Wesentlichen auf die Hexenhydrierung beziehen, werden im Weiteren die Prozesse bei exothermen Reaktionen vorgestellt.

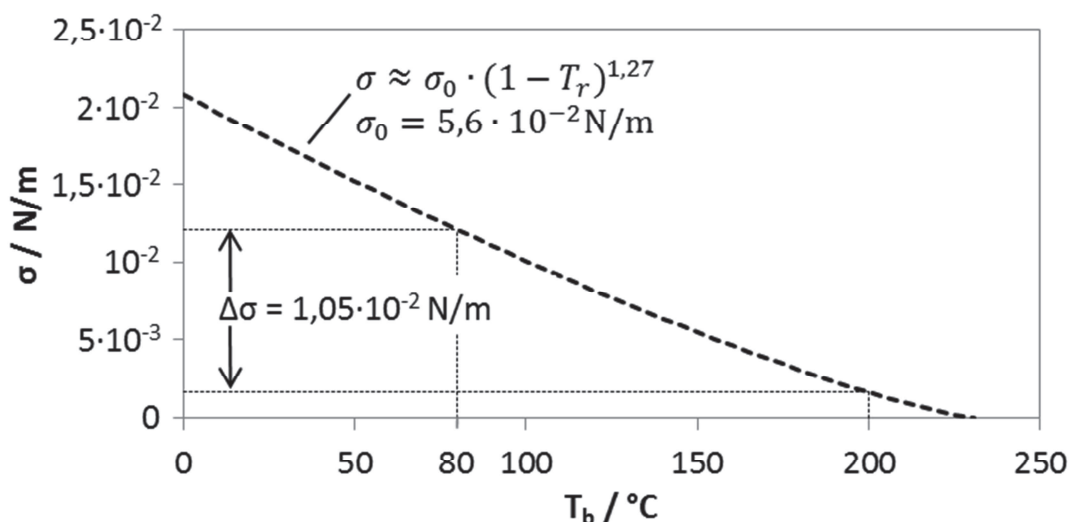
muss. Der Blaseninnendruck setzt sich daher nicht nur aus dem Kapillar- und Dampfdruck sondern auch dem Partialdruck der aufgedrückt und in der Flüssigphase gelösten gasförmigen Komponente (im vorliegenden Fall des Wasserstoffs) zusammen:

$$p_B = p_{b,H_2} + p_{b,vap} + \frac{4\sigma}{d_{pore}} \quad (2.71)$$

Bei Betrachtung der Gleichung 2.71 wird deutlich, dass eine lokale Überhitzung des Pellets bzw. die hieraus resultierende lokale Erhöhung des Dampfdrucks den Kapillardruck ( $\Delta p_{kap}$ ) kompensieren muss, damit eine Blase bestehen und wachsen kann. Unter der Annahme, dass lokal kein Wasserstoff verbraucht wird [5], kann ein erstes einfaches Kriterium zur Blasenbildung und deren Wachstum über die Druckbilanz abgeleitet werden [43]:

$$\Delta p_{kap} \geq \frac{4\sigma}{d_{pore}} \quad (2.72)$$

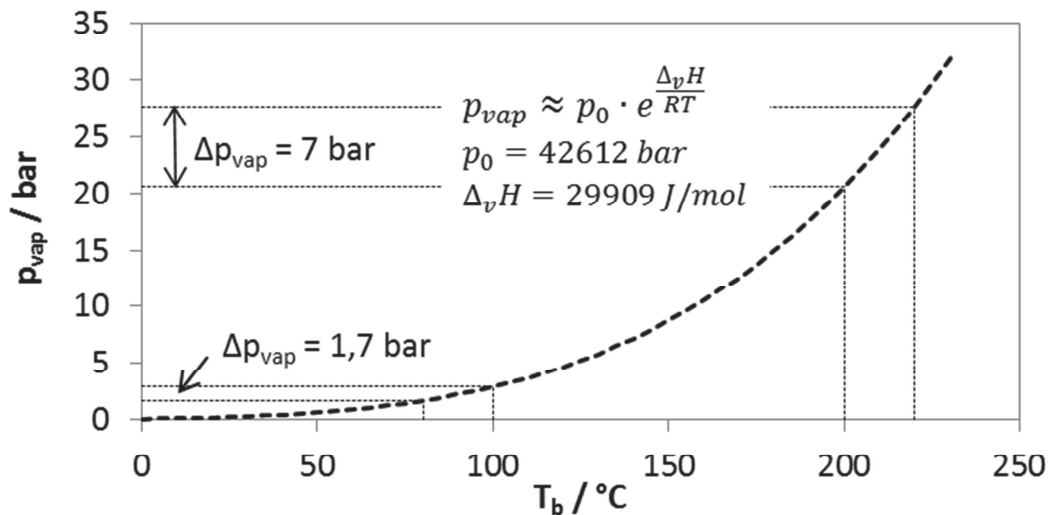
Neben der Porengeometrie spielen die Oberflächenspannung und der Dampfdruck der Flüssigphase eine entscheidende Rolle. Die Oberflächenspannung sinkt mit steigender Temperatur, bis bei der kritischen Temperatur ( $T_{kr,1-Hexen} = 230,85 \text{ °C}$ ) keine Phasengrenze und somit auch keine Oberflächenspannung mehr vorhanden ist (Bild 2.12). Im Bereich der kritischen Temperatur reichen folglich kleinste Überhitzungen aus, damit sich Gas-Dampf-Blasen bilden können.



**Bild 2.12** Oberflächenspannung von 1-Hexen als Funktion der Temperatur; das deutliche Absinken der Oberflächenspannung mit steigender Temperatur ist hier anhand einer Bulktemperatur von 80 °C und 200 °C dargestellt.

Weiterhin zeigt der Dampfdruck (von 1-Hexen) eine quasi-exponentielle Temperaturabhängigkeit (Bild 2.13); die Steigung nimmt mit ansteigender Temperatur deutlich

zu. Eine gleiche Temperaturerhöhung durch eine exotherme Reaktion wirkt sich folglich bei hohen Bulktemperaturen deutlich stärker aus als bei niedrigen Temperaturen. Eine Blasenbildung wird daher schon auf Grund der stofflichen Eigenschaften mit zunehmender Temperatur wahrscheinlicher und auch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit wird mit steigenden Temperaturen größer.



**Bild 2.13** Berechneter Dampfdruck von 1-Hexen in Abhängigkeit von der Bulktemperatur; die Steigung der Dampfdruckkurve nimmt mit ansteigender Temperatur zu.

### 2.3.2 Kriterium zur Blasenbildung, Porennutzungsgrad und effektive Reaktionsgeschwindigkeit

Im Zuge der Oszillationstheorie werden bspw. in [5] sowohl ein Kriterium zur Blasenbildung, der entsprechende Porennutzungsgrad und die effektive Reaktionsgeschwindigkeit eines Partikels als auch mögliche Konsequenzen und Möglichkeiten, die sich aus der Oszillation der Flüssigphase ergeben, hergeleitet. Dabei werden zunächst einige vereinfachende Annahmen getroffen:

1. Die Reaktion findet lediglich in der Flüssigphase und nicht in der Gas-Dampf-Blase statt.
2. Die Flüssigkeit, die das Katalysatorpellet umgibt, steht im Gleichgewicht mit der Gasphase.
3. Im Vergleich zum Dampfdruck weist die Gaslöslichkeit nur eine unwesentliche Abhängigkeit von der Temperatur auf.
4. Die Katalysatorporen haben benetzende Eigenschaften hinsichtlich der Kapillarität.

5. Die anfängliche oberflächenbezogene Reaktionsrate  $r_s$  ist auf Grund der extrem kurzen Zeitspanne zum Füllen der Pore über die gesamte Porenlänge konstant (vgl. [5]).

Ausgehend von einer gerade erst gefüllten einzelnen Pore, in der die Konzentration der Edukte über die ganze Länge konstant ist, setzt sich die Wärmebilanz einerseits aus der reaktionsbedingten Wärmeproduktion

$$\dot{Q}_{erz} = r_s \cdot \pi \cdot d_{pore} \cdot y \cdot (-\Delta_r H) \quad (2.73)$$

und andererseits aus der Wärmeabfuhr durch Wärmeleitung zusammen:

$$\dot{Q}_{abg} = \lambda_l \cdot \frac{T - T_s}{y} \cdot \frac{\pi \cdot d_{pore}^2}{4} \quad (2.74)$$

Das Verhältnis von erzeugter zu abgeführter Wärme wird durch die Kennzahl  $K$  beschrieben:

$$K = \frac{\dot{Q}_{erz}}{\dot{Q}_{abg}} = \frac{4 \cdot r_s \cdot y^2 \cdot (-\Delta_r H)}{\lambda_l \cdot d_{pore} \cdot (T - T_s)} \quad (2.75)$$

Die erzeugte Wärme kann bei einem größeren Porendurchmesser besser abgeführt werden als bei einem kleinen Durchmesser, da die Austauschfläche größer und die oberflächenspezifische Wärmeproduktion geringer ist. Je größer der Porendurchmesser ist, desto länger muss folglich die Pore sein, damit die nötige Überhitzung zur Blasenbildung entstehen kann. Über die in Gleichung 2.72 aufgezeigte Bedingung und dem Dampfdruck der fluiden Phase

$$p_{vap} = p_0 \cdot e^{\frac{-\Delta_v H}{RT}} \quad (2.76)$$

lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Temperaturdifferenz, der Dampfdruckerhöhung und dem Porenradius herleiten [5].

Die kritische Temperaturdifferenz  $\Delta T_{kr}$ , bei der eine Blase in der untersuchten Pore entsteht, lässt sich dann in Form von Gleichung 2.77 <sup>(4)</sup> beschreiben:

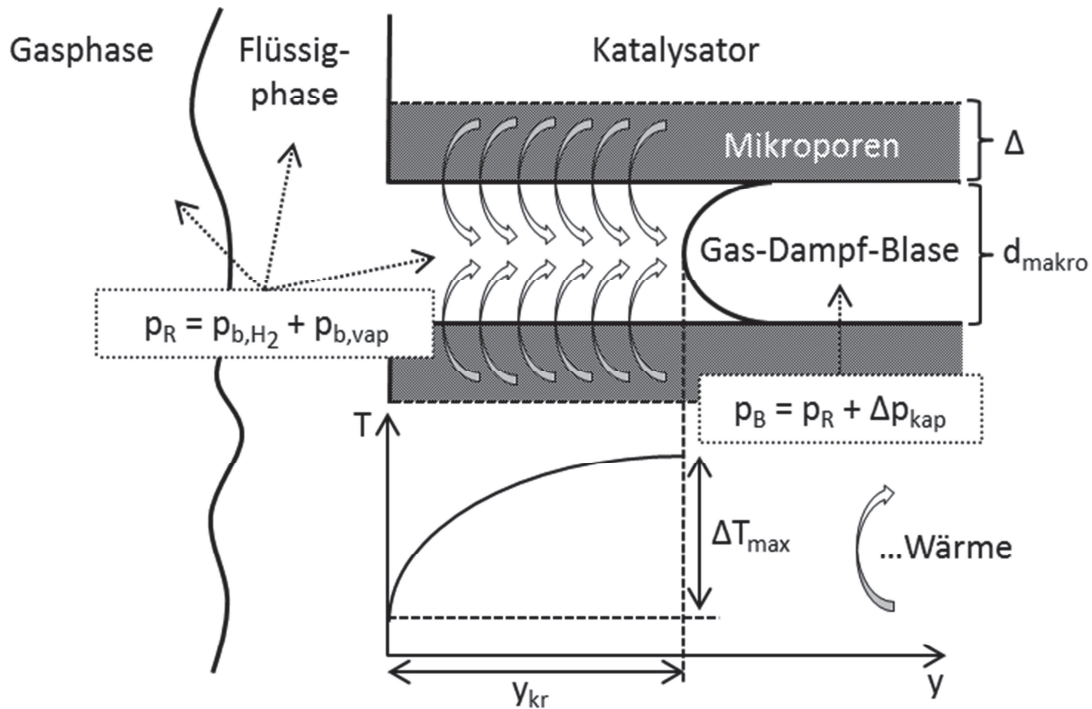
$$\Delta T_{kr} = \frac{4 \cdot \sigma_l \cdot \tilde{T}_{kr} \cdot M_l}{d_{pore} \cdot \Delta_v H \cdot \rho_{vap}} \quad (2.77)$$

Hierbei wird deutlich, dass in größeren Poren die Blasenbildung bei geringeren Überhitzungen einsetzt. Einfügen von Gleichung 2.77 in Gleichung 2.75 ergibt:

<sup>(4)</sup> Die Tilde  $\sim$  zeigt an, dass es sich nicht um die kritische Temperatur beim Übergang vom unter- in den überkritischen Zustand handelt.

$$K = \frac{r_s \cdot y^2 \cdot (-\Delta_r H) \cdot \Delta_v H \cdot \rho_{vap}}{\lambda_l \cdot \sigma_l \cdot \tilde{T}_{kr} \cdot M_l} \quad (2.78)$$

Befindet sich die Wärmeerzeugung mit der Wärmeabfuhr im Gleichgewicht, ist  $K = 1$ . Wird hingegen mehr Wärme produziert als durch die reine Wärmeleitung abgeführt werden kann ist  $K > 1$  und es kommt zu einer Überhitzung bzw. zu einer Blasenbildung an der Stelle  $y_{kr}$  innerhalb der Pore. Bild 2.14 zeigt die Sachverhalte schematisch auf.



**Bild 2.14** Schematische Darstellung einer Katalysatorpore bei einer exothermen Reaktion; die Wärmeproduktion erfolgt hierbei in den Mikroporen und die Blasenbildung und deren Wachstum in der Makropore.

Umstellen der Gleichung 2.78 nach  $y$  unter der Annahme  $K = 1$  führt auf die kritische, zur Blasenbildung notwendigen Porenlänge  $y_{kr}$ :

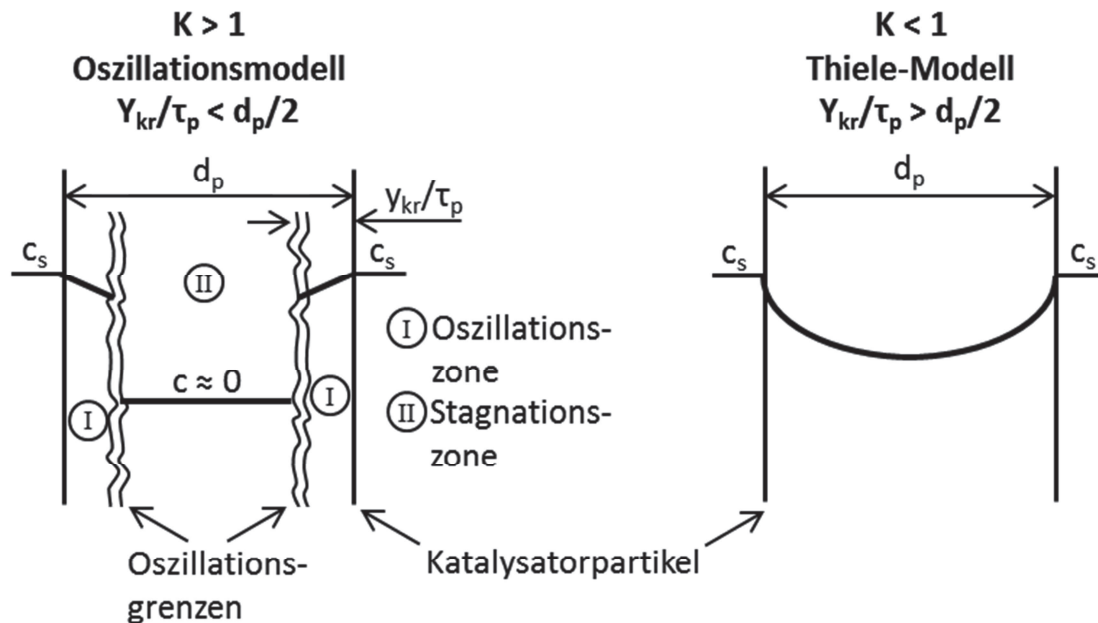
$$y_{kr} = \sqrt{\frac{\lambda_l \cdot \sigma_l \cdot \tilde{T}_{kr} \cdot M_l}{r_s \cdot (-\Delta_r H) \cdot \Delta_v H \cdot \rho_{vap}}} \quad (2.79)$$

Ist die maximale Porenlänge  $y_p$  eines Katalysatorpellets durch

$$y_p = \frac{1}{2} \cdot d_p \cdot \tau_p \quad (2.80)$$

gegeben, wobei  $d_p$  den Partikeldurchmesser und  $\tau_p$  die Tortuosität der porösen Struktur darstellt, und ist  $y_{kr} < y_p$ , dann ist  $K > 1$ , und es kommt zu einer Blasenbildung. Hierbei entstehen zwei Zonen innerhalb des Feststoffes: eine Reaktionszone an der

äußeren Oberfläche des Partikels, in der Oszillationen stattfinden und ein Bereich im Zentrum, in dem die Reaktion stagniert und keine Oszillationen auftreten. In diesem Bereich ist die Eduktkonzentration verarmt. Für den einfachsten Fall eines Katalysators mit parallelen Poren gleichen Durchmessers sind die Konzentrationsverhältnisse sowohl für  $K > 1$  als auch  $K < 1$  in Bild 2.15 dargestellt.



**Bild 2.15** Schematische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse im Katalysatorpartikel mit und ohne Blasenbildung.

Der Porennutzungsgrad ist durch das Verhältnis des bei der Reaktion genutzten Volumens des Katalysators zum Gesamtvolumen des Katalysators definiert und kann unter Oszillationsbedingungen sowie der Annahme einer kugelförmigen Geometrie nach Gleichung 2.81 berechnet werden;  $\gamma_{Osz}$  stellt hierbei die Oszillationsschichtdicke dar.

$$\eta_{Osz} = 1 - \frac{(r_p - \gamma_{Osz})^3}{r_p^3} \quad (2.81)$$

Die effektive massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich dann zu:

$$r_{m,Osz} = \eta_{Osz} \cdot \frac{r_{v,int}}{\rho_p} \quad (2.82)$$

### 2.3.3 Einfluss der Porengeometrie

Reale Systeme weisen ein äußerst komplexes Porensystem aus Mikro-, Meso- und Makroporen auf, die im Zuge der Blasenbildung unterschiedliche Funktionen übernehmen. Da bei kleinen Porendurchmessern eine größere Überhitzung zur Blasenbil-

dung notwendig ist und somit keine Blasen bspw. in den Mikroporen gebildet werden können, dienen diese Poren der Wärmeproduktion. Der Stoffaustausch in den Makroporen erfolgt hingegen durch die oben beschriebenen Oszillationen.

Da die Mikroporen (und Mesoporen) den Großteil der zur Verfügung stehenden inneren Oberfläche  $A_m$  ausmachen, kann die oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit (in  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ) dieser Poren nach Gleichung 2.83 angegeben werden:

$$r_s^{\text{mikro}} = \frac{r_{v,\text{int}}}{\rho_p \cdot A_m} \quad (2.83)$$

Für Makroporen kann dieser Ansatz nicht verwendet werden, da in den Mikroporen und Mesoporen, die in die Makroporen einmünden, ein größerer Umsatz stattfindet als auf der Oberfläche der Makropore selbst. In [5] wird die oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit (in  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ) für Makroporen daher nach Gleichung 2.84 abgeschätzt:

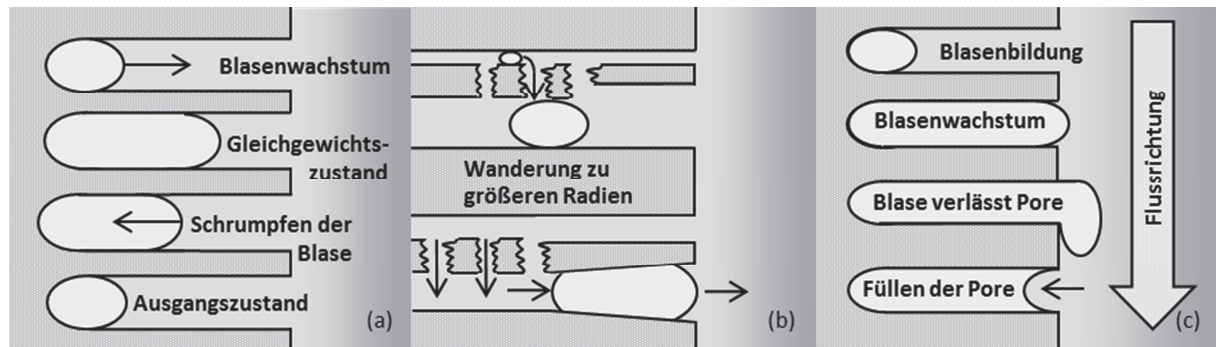
$$r_s^{\text{makro}} = 0,75 \cdot d_{\text{Makropore}} \cdot r_{v,\text{int}} \quad (2.84)$$

Die in Gleichung 2.84 beschriebene Reaktionsgeschwindigkeit beruht auf der Annahme, dass die Schichtdicke  $\Delta$  der Mikroporen, die eine Makropore umgeben, die Hälfte des Makroporendurchmessers beträgt (vgl. Bild 2.14) und der Stoffumsatz im Wesentlichen in den umgebenden Mikroporen stattfindet.

Hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse im Inneren des Katalysators kommt es im Zuge der Blasenbildung zu Konvektionsströmen in der gesamten Oszillationszone; es müssen drei wesentliche Fälle hinsichtlich der Blasendynamik innerhalb der Porenstruktur unterschieden werden (Bild 2.16). Ist die lokale Überhitzung gering (a), kann die Gas-Dampf-Blase die Pore nicht verlassen, die Wärme wird abgeleitet und die Blase schrumpft. Bei diesem Vorgang treten nur schwache Oszillationen auf. Weiterhin können in der Porenstruktur eines Katalysatorpellets zusätzliche konvektive Ströme auftreten (b), wenn die Blase zu größer werdenden Porenradien wandert. Nach Gleichung 2.72 begünstigen große Porenradien das Blasenwachstum und konische Poren die Blasenwanderung. Ist der Porenradius für eine Blasenbildung zu klein, so werden diese Poren dennoch durch eine Sogwirkung (auf Grund wandernder Blasen in größeren Poren) durchströmt und können Wärme für eine weitere Überhitzung des Pellets produzieren. Wird ausreichend Wärme produziert, verlässt die Gas-Dampf-Blase den Porenmund (c). Durch die hohen Kapillarkräfte wird die entleerte Pore wieder mit Flüssigkeit gefüllt. Hierbei treten starke Oszillationen auf und die äußere Grenzschicht des Katalysators wird wie bei den klassischen Siedevorgängen deutlich gestört. Ggf.



hat die erzwungene Konvektion (bspw. durch Rühren) keine Auswirkung mehr auf den äußeren Stoff- und Wärmetransport.



**Bild 2.16** Drei Fälle der Blasendynamik im Porensystem eines katalytischen Pellets: (a) Geringe Wärmeproduktion; die Blase verlässt die Pore nicht (b) Blasenwanderung zu größer werdenden Porenradien; konvektive Strömung im Katalysator (c) Hohe Wärmeproduktion; die Blase verlässt den Porenmund; befüllen der Pore durch starke Kapillarkräfte.

### 2.3.4 Konsequenzen und Möglichkeiten der Oszillation

Auf Grund der komplexen Vorgänge bei der Oszillation können obige Ansätze lediglich für qualitative Aussagen und Abschätzungen und zum besseren Verständnis der Prozesse herangezogen werden. Einige theoretische und praktische Überlegungen, die aus der Oszillationstheorie hervorgehen, werden an dieser Stelle vorgestellt:

1. Die Stoffdynamik und die Konzentrationsverhältnisse unter Oszillationsbedingungen unterscheiden sich gravierend von denen nach klassischen Ansätzen. Der äußere Stofftransport wird durch die Oszillationen stark beeinflusst und ggf. wird die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der erzwungenen Konvektion. Auch im Inneren treten Konvektionsströme auf, die den inneren Stofftransport erhöhen.
2. Das Innere des Pellets kann in zwei Zonen unterteilt werden. Im Zentrum des Pellets befindet sich die Stagnationszone, in der keine Reaktion stattfindet; im äußeren Bereich, der Reaktionszone, werden die Edukte umgesetzt. Hier liegen keine klassischen Konzentrationsprofile vor, da der Stofftransport konvektiv und nicht diffusiv erfolgt, wie es die Ansätze nach Thiele und Zeldovich beschreiben. Eine exakte Beschreibung oder Vorhersage der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. des Stoff- und Wärmetransportes ist bei einer Blasenbildung allerdings nicht möglich.
3. Ausgehend von den Betrachtungen eines Pellets mit parallelen identischen Poren müsste die effektive Reaktionsgeschwindigkeit auf Grund der Wurzelabhängigkeit der kritischen Länge (Gleichung 2.79) eine geringere Ordnung bzgl. aller Eduktkonzentrationen aufweisen als es im klassischen Sinne nach Thiele der Fall wäre. Ließe sich die intrinsische Kinetik bspw. nach



$$r_{v,int} = k_v \cdot c_{H_2} \quad (2.85)$$

beschreiben, so würde sich für  $K > 1$  eine effektive Reaktionsgeschwindigkeit der Form

$$r_{v,eff,Osz} \propto c_{H_2}^{0,5} \quad (2.86)$$

ergeben. Das Thiele-Modell würde hingegen eine Ordnung von 1 bzgl. des Wasserstoffs vorhersagen:

$$r_{v,eff,Thiele} \propto c_{H_2} \quad (2.87)$$

4. Es könnte ein Aktivitätsverlust des Katalysators durch Ablagerungen nicht verdampfbarer Substanzen im Bereich der Blasenbildung auftreten.
5. Bei sehr starken Oszillationen kann es auf Grund des sogenannten „Wasserhammereffekts“ zum Zerschlagen des Partikels kommen; die Zerstörung von Katalysatoren kann in industriellen Reaktoren häufig beobachtet werden.

Schon aus rein ökonomischer Sicht steht die Verbesserung bestehender Prozesse und die Entwicklung neuartiger Verfahren im Mittelpunkt der Forschung und Entwicklung. Die gezielte Induktion von Oszillationen bietet hierbei bestimmte Möglichkeiten, da sie vergleichsweise langsame stofftransportlimitierte Reaktionen und Prozesse intensivieren kann (ohne den Einsatz einer aufwendigen Prozessführung mit entsprechenden Pumpen, Kompressoren etc.). Einige denkbare Vorgehensweisen werden an dieser Stelle vorgestellt:

1. Die Verwendung von Lösungsmitteln, deren kritischer Punkt in der Nähe der Betriebstemperatur liegt, könnte Oszillationen hervorrufen.
2. Eine Optimierung der Porenstruktur hinsichtlich der Porenradienverteilung scheint sinnvoll; z.B. könnten in Festbettreaktoren blasenproduzierende Katalysatoren in den Reaktorbereichen eingesetzt werden, in denen die Eduktkonzentration umsatzbedingt vergleichsweise niedrig und die Reaktionsrate daher gering ist.
3. Durch eine additive Reaktion mit Wärme- oder Gasproduktion könnte der Stofftransport in einem bestehenden Prozess erhöht werden (insofern dieser den Einsatz entsprechender Reagenzien zulässt).
4. Durch eine zusätzliche Beheizung bspw. durch Mikrowellen oder elektromagnetische Felder (Wirbelströme) könnte eine Blasenbildung induziert werden.
5. Eine periodische Druckführung (vgl. [44]) kann ebenfalls zu Oszillationen führen. Dieses Verfahren bietet sich vor allem in Systemen mit einer vorgesättigten Flüssigphase an, da das Gasvolumen und somit der Energieaufwand vergleichsweise gering ist (vgl. [45]).

### 3 Ziel und Umfang der vorliegenden Arbeit

---

Bei dreiphasig katalysierten, exothermen Reaktionen konnte bereits visuell eine Blasenbildung demonstriert werden [42]. Bisher ist es allerdings nicht möglich die Vorgänge bei heterogen-katalysierten Mehrphasenreaktionen unter Oszillationsbedingungen zu beschreiben. Das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Untersuchung des möglichen Einflusses der bereits gezeigten Gas-Dampf-Blasenbildung auf den Stoff- und Wärmetransport, um die Vorgänge unter Oszillationsbedingungen besser zu verstehen und letztendlich Ansatzpunkte zu einer Prozessintensivierung erarbeiten zu können.

Als Modellreaktion diente hierzu die Hydrierung von 1-Hexen zu n-Hexan an einem festen zylindrischen Nickelkatalysator. Da die Reaktion exotherm ist, können bei einer ausreichenden Überhitzung des katalytischen Pellets Gas-Dampf-Blasen entstehen. Die gewonnenen Erkenntnisse sollten den Untersuchungen ähnlicher Reaktionen wie der katalytischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung, bei der es aufgrund der Gasproduktion zu einer Blasenbildung kommt und den klassischen Siedeprozessen gegenübergestellt werden; Unterschiede und Gemeinsamkeiten sollten herausgearbeitet werden.

Wie die Ausführungen in Kapitel 2 zeigen, müssen die klassischen Ansätze nach Thiele und Zeldovich zur Beschreibung der internen Stoff- und Wärmetransportprozesse unter Prozessbedingungen, bei denen eine Blasenbildung auftritt, in Frage gestellt werden. Die Grenzen dieser Modelle sollten aufgezeigt und der Versuch unternommen werden die experimentellen Befunde über Ansätze der Oszillationstheorie zu beschreiben. Weiterhin wirken sich die Oszillationen auf den externen Stoff- und Wärmetransport aus, weshalb die typischerweise verwendeten Korrelationen zur Beschreibung der jeweiligen Transportschritte genauestens geprüft werden sollten, um eine Fehlinterpretation zu vermeiden. Eine Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport, wie sie häufig angenommen wird, erschien in vorliegendem Fall nicht anwendbar. Die Analyse dieser Analogie war daher ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit.

Die reaktionstechnischen Untersuchungen erfolgten - in sich ergänzender Weise - in einem Sichtzellenreaktor sowie in einem Rührkesselreaktor und mittels eines selbstkonstruierten Ringspaltreaktors. Um den Einfluss des jeweiligen Stoff- und Wärm-

transportschrittes und der chemischen Reaktion klar voneinander abzugrenzen und den dominierenden Prozess zu identifizieren, sollten sowohl die intrinsische und effektive Reaktionsgeschwindigkeit gemessen als auch die entsprechenden Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse ermittelt werden.

Bei der Messung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit unter Verwendung eines einzelnen katalytischen Pellets sollten die Temperaturverhältnisse mit Mantelthermoelementen sowohl im katalytischen Pellet als auch in der Bulkphase der Flüssigkeit bestimmt werden. Die angewandte Methode ist nach [46] geeignet, um Rückschlüsse auf den internen und externen Wärmetransport zu ziehen.

Weiterhin konnte über die Temperaturmessung verifiziert werden, ob der Übergang vom unterkritischen in den überkritischen Temperaturbereich im Inneren des Pellets einen besonderen Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit ausübt bzw. ob hierbei eine verstärkte Blasenbildung auftritt. Der Übergang vom unterkritischen in den überkritischen Zustand der Bulkphase war ebenfalls von Interesse, da bei überkritischen Temperaturen keine Gas-Dampf-Blasen mehr gebildet werden können und möglicherweise auch hier interessante Effekte auftreten.

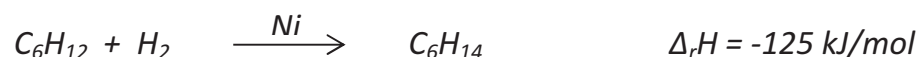
Entsprechend den oben vorgestellten Prozessen sollte sich die Oszillation in besonderer Weise auf den äußeren Stoff- und Wärmetransport auswirken und den Einfluss der (bspw. durch Rühren) erzwungenen Konvektion übertreffen. Eventuell sollte es zu einem deutlich größeren Wärme- und Stoffübergang kommen als es im einphasigen Fall, d.h. ohne eine Blasenbildung, und nach konventionellen Ansätzen zu erwarten wäre. Die Verwendung eines Ringspaltreaktors erlaubte hierzu eine genaue Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit und somit die Berechnung entsprechender Kennzahlen in einem weiten Temperatur- und Druckbereich. Der Einsatz eines inerten elektrisch beheizten Kupferpellets sollte unter geeigneten Prozessbedingungen zeigen, ob die oben vorgestellten empirischen Korrelationen zur Berechnung sämtlicher Kennzahlen für das vorliegende System geeignet sind. Im Fall einer Abweichung dienen die mit dem Kupferpellet erzielten Ergebnisse als wertvolle Referenz für die katalytischen Untersuchungen. Anhand von experimentell bestimmten Kennzahlen sollte sich somit ein möglicher Einfluss von Oszillationen im und auf dem katalytischen Pellet quantifizieren lassen.

Hinsichtlich einer Prozessintensivierung kamen die Verwendung eines zusätzlichen Inertgases, eine additive Beheizung des katalytischen Pellets und dessen geometrische Modifikation in Betracht.

## 4 Experimentelle Methoden

---

*In der vorliegenden Arbeit kamen drei verschiedene Reaktoren in sich ergänzender Weise zum Einsatz, um die exotherme dreiphasig katalysierte Hydrierung von Hexen zu analysieren.*



*Erste visuelle Erkenntnisse wurden durch die Verwendung eines Sichtzellenreaktors gewonnen, wohingegen für die reaktionstechnischen Studien ein Rührkessel und ein Ringspaltreaktor verwendet wurden.*

*Im Zuge der reaktionstechnischen Untersuchungen ergaben sich die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten durch Probeentnahmen und anschließende GC-Analyse. Die Quantifizierung des Wärmeübergangs erfolgte mittels der Nusselt-Zahl bzw. des Wärmeübergangskoeffizienten, der sich aus der erzeugten Wärme und der experimentell bestimmten Temperaturdifferenz ergibt.*

*Um die gewonnenen Ergebnisse sinnvoll interpretieren zu können, müssen die charakteristischen Eigenschaften des untersuchten Systems bekannt sein. Hierzu zählen sowohl die Konzentrationsverhältnisse in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und dem sich ergebenden Aggregatzustand als auch die stofflichen Eigenschaften des eingesetzten Katalysators.*

*Neben den katalytischen porösen Partikeln wurden auch elektrisch beheizte inerte Pellets aus Kupfer untersucht. Die erzielten Resultate stellen eine wertvolle Referenz hinsichtlich der Interpretation der mit den katalytischen Pellets erhaltenen Messergebnisse dar.*

### 4.1 Der Sichtzellenreaktor

Der Sichtzellenreaktor erlaubte einen visuellen Zugang zu den Oberflächeneffekten bei der katalytischen Hydrierung von Hexen an einem Katalysatorpellet unter Reaktionsbedingungen; es konnten Temperaturen bis 250 °C bei einem Druck bis zu 120 bar eingestellt werden. Die Beheizung erfolgte hierbei über vier 10 cm lange Heizpatronen, welche in die Seitenwände der Sichtzelle eingelassen waren. Weiterhin konnte das System über einen sich in der Bodenplatte befindlichen Magnetrührer gerührt

werden. Über die Temperaturmessung im Inneren eines katalytischen (6x6 mm großen) Pellets und in der Bulkphase konnten Rückschlüsse auf das Verhalten der sich bildenden Gas-Dampf-Blasen sowohl beim Übergang vom unter- in den überkritischen Zustand, im Inneren des Pellets als auch der Bulkphase, gezogen werden. Der Einfluss der Überhitzung konnte somit sehr anschaulich demonstriert werden.

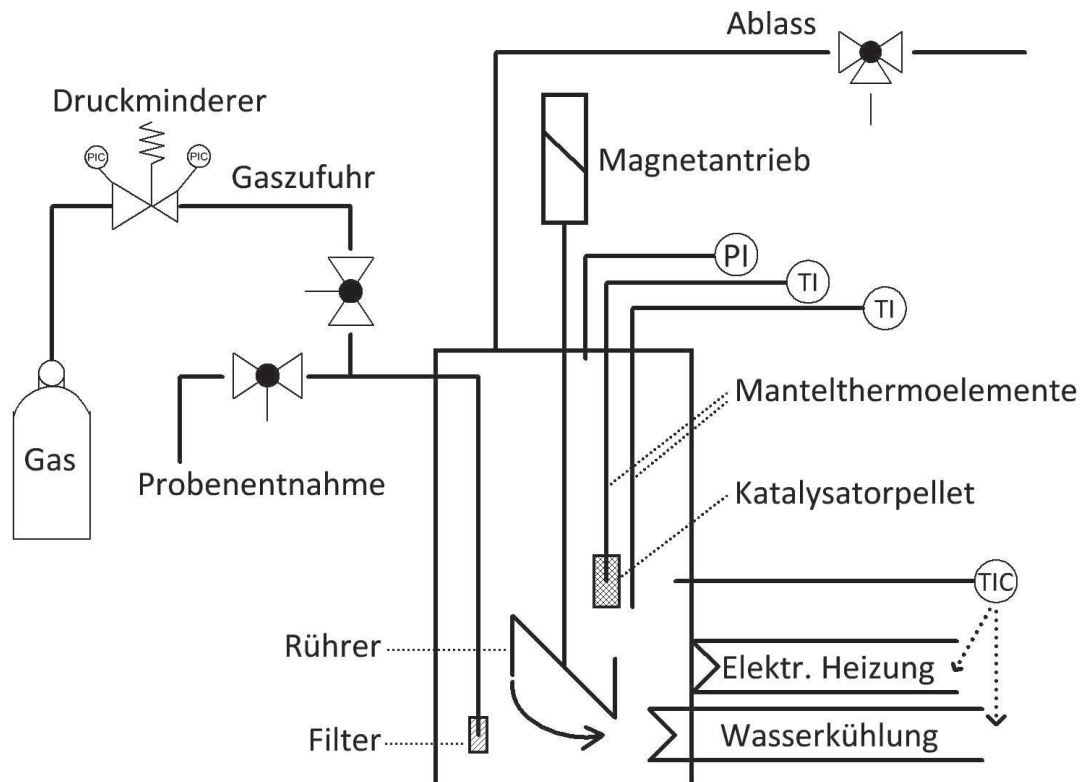
## **4.2 Der Rührkesselreaktor**

Der Rührkesselreaktor (Parr Instruments - Stirred Reactor Series 4570; 250 ml) stellte ein vergleichsweise einfaches System dar, in dem bei Temperaturen bis 500 °C und Drücken von 250 bar reaktionstechnische Untersuchungen angestellt werden konnten. Die Beheizung erfolgte über einen von außen angebrachten Ofen, der von unten über den Reaktor geschoben wurde und nach oben hin offen war. Die Temperaturmessung zur Regelung der Heizleistung erfolgte hierbei im Inneren des Rührkessels. Um ein Überspringen der Temperatur zu vermeiden, konnte bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen ein Autotuning durchgeführt werden bzw. bestand bei einer sehr starken reaktionsbedingten Wärmeerzeugung die Möglichkeit, einen internen Kühlkreis zuzuschalten. Weiterhin befand sich ein Rührwerk im Reaktor, das über eine Magnetkupplung mit einem Elektroantrieb verbunden war und dessen Drehzahl stufenlos von null bis 700 U/min variiert werden konnte.

Da die Prozessbedingungen (Konzentration, Druck, Temperatur) im vorliegenden System weitestgehend konstant gehalten werden konnten, wurde der Löslichkeitskoeffizient von Wasserstoff in 1-Hexen (und Hexan) bei unterschiedlichen Drücken in einem weiten Temperaturbereich von 22 bis 215 °C bestimmt [14]. Mit Kenntnis der Konzentrationsverhältnisse bei entsprechenden Temperaturen und Drücken konnte weiterhin die intrinsische Kinetik bestimmt werden, indem man die Reaktionsgeschwindigkeit unter Verwendung gemahlener Katalysatorpellets ermittelte [14]; ein Austrag der Katalysatorpartikel (der Partikeldurchmesser beträgt ca. 35 bis 125 µm) wurde durch einen Sinterfilter (15 µm) am Auslassröhrchen verhindert.

Sowohl die kompakte Geometrie des Rührkesselreaktors als auch die Temperaturbeständigkeit (insbesondere der verwendeten Graphitdichtungen) ermöglichten Untersuchungen des Stoff- und Wärmeübergangs im überkritischen Temperaturbereich, in dem keine Oszillationen auf Grund einer Gas-Dampf-Blasenbildung auftreten können. Die nichtbeheizten Bauteile wie Rohrleitungen, Ventile oder auch die Magnetkupplung des Rührwerks, in denen es zur Kondensation kommen konnte, stellten allerdings einen Schwachpunkt dar. Die Konzentrationsverhältnisse konnten daher bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur nicht exakt angegeben werden.

Da sich die Pellettemperatur, die Porengeometrie und gelöstes Gas entscheidend auf eine mögliche Gas-Dampf-Blasenbildung auswirken sollten, wurde auch der Einfluss einer zusätzlichen Beheizung eines einzelnen katalytischen Pellets, einer konischen Pore im katalytischen Pellet und eines Fremdgases ( $N_2$ ) auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit im Rührkessel untersucht. Gerade hinsichtlich der Versuche mit einem zusätzlichen inerten Gas musste absolute Dichtigkeit bei entsprechenden Versuchsbedingungen gewährleistet sein, um ein Anreichern des Reaktionsgases ( $H_2$ ) zu verhindern.

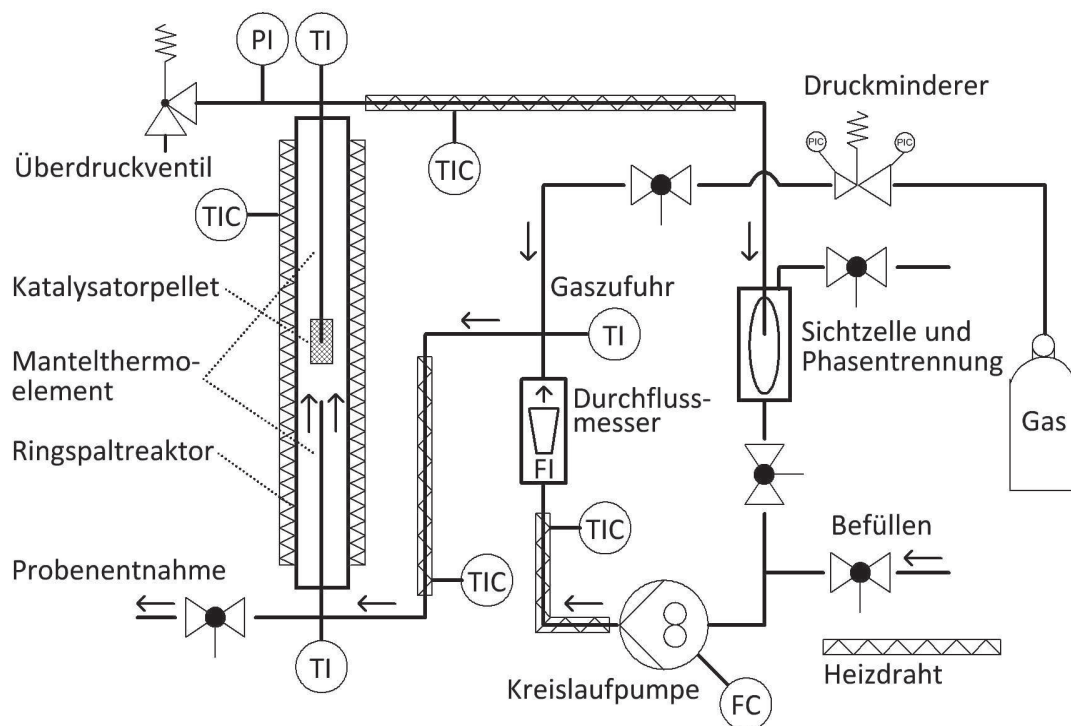


**Bild 4.1** Schematische Darstellung des Rührkesselreaktors.

### 4.3 Der Ringspaltreaktor

Das in Bild 4.2 dargestellte System bestand aus einem Ringspaltreaktor, in dessen Mitte ein Pellet fixiert werden konnte, einer Wasserstoffzufuhr zur Vorsättigung des Hexens, einem Durchflussmesser, einer regelbaren Kreislumpumpe und einem Flüssigkeitsreservoir mit Sichtfenster zum Ausgleich des entnommenen Probenvolumens. Der Ringspaltreaktor erlaubte die Einstellung genau definierter Strömungsverhältnisse bzw. die Berechnung der Umströmungsgeschwindigkeit und die Angabe der entsprechenden Reynolds-Zahlen; ein Vergleich des experimentell bestimmten Wärme- und Stofftransportes mit den Berechnungen über entsprechende Korrelationen war somit möglich. Um Einflüsse der Blasenbildung am Pellet separieren und quantifizieren zu können, musste eine Gasblasenbildung durch Einspritzen des Gases und deren

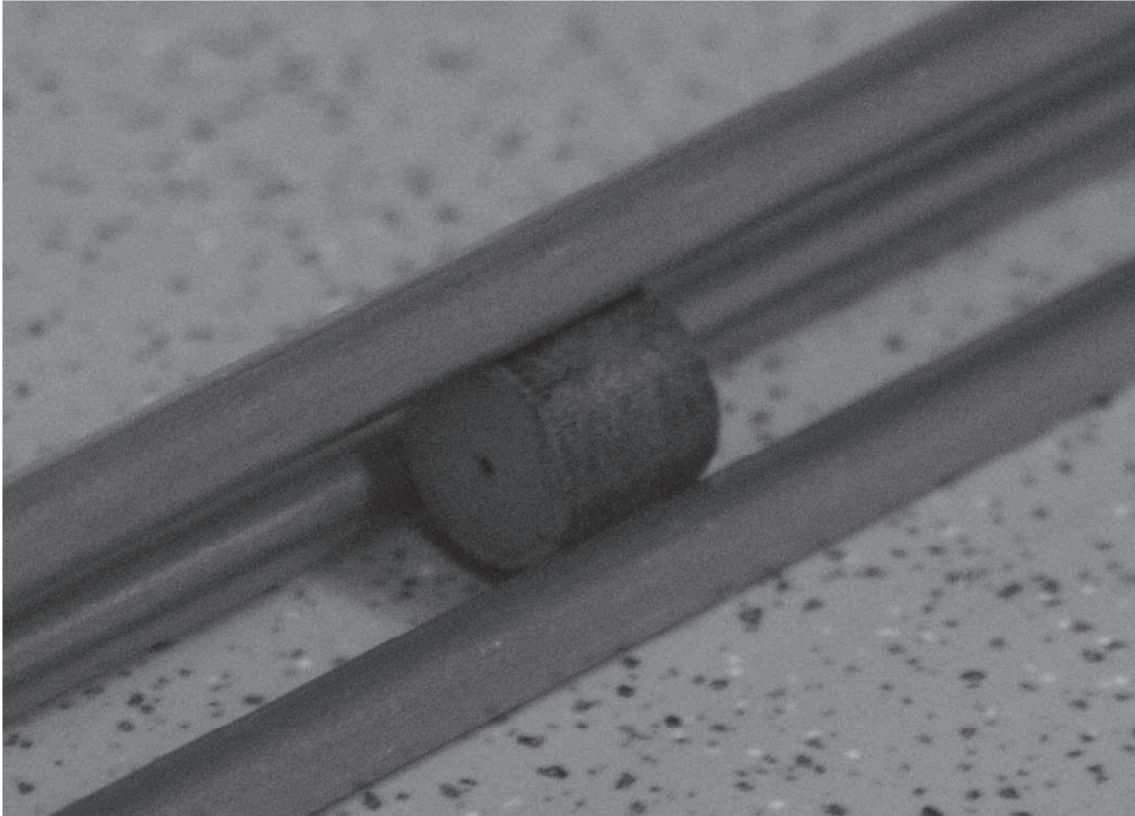
Einfluss auf den Wärme- und Stofftransport am Pellet vermieden werden. Andernfalls wäre ein Vergleich mit den empirischen Korrelationen zur Berechnung der Nusselt- und Sherwood-Zahl nicht möglich, da diese nur für einphasige Systeme (flüssig-fest; gasförmig-fest) gelten. Da die Löslichkeit von Wasserstoff in Hexen mit steigender Temperatur zunimmt, wurde dieser bei Temperaturen unterhalb der Reaktortemperatur eingespritzt, um eine Übersättigung des flüssigen Hexens mit Wasserstoff zu vermeiden. Über vier unabhängige Heizkreise konnte die Temperatur an den entsprechenden Stellen eingestellt werden.



**Bild 4.2** Schematische Darstellung des Ringspaltreaktors und seiner Peripherie.

Das Reaktorsystem wurde im Uhrzeigersinn durchströmt und der Reaktor somit von unten geflutet, um ein Einphasensystem zu gewährleisten. Am Durchflussmesser konnten Volumenströme von 13 bis 40 l/h abgelesen und die Strömungsgeschwindigkeiten um das Pellet entsprechend der jeweiligen Temperatur ausgerechnet werden. Die einzelnen Bauteile waren mit 6 mm Rohren (Innendurchmesser 4 mm) verbunden. Der Reaktor selbst bestand aus einem Rohr mit 12 mm Innendurchmesser und war 400 mm lang. Ein einzelnes Pellet wurde darin mittels einer eigens angefertigten Halterung aus 3 mm Rohren (Bild 4.3) befestigt. Die Temperatur wurde im katalytischen Pellet und kurz vor dem Pellet stromaufwärts mit Mantelthermoelementen (0,5 mm) gemessen. Weiterhin kam im Ringspaltsystem ein inertes Kupferpellet mit einer zusätzlichen elektrischen Beheizung zum Einsatz.





**Bild 4.3** Befestigtes katalytisches Pellet in der eigens angefertigten Halterung aus 3 mm Rohren: Die Verbindungsflächen zwischen Pellet und Halterung sind auf Grund der zylindrischen Geometrie minimal. In der Mitte des Pellets ist das gebohrte Loch zur Befestigung eines 0,5 mm Thermoelementes Typ-K zu erkennen [47].

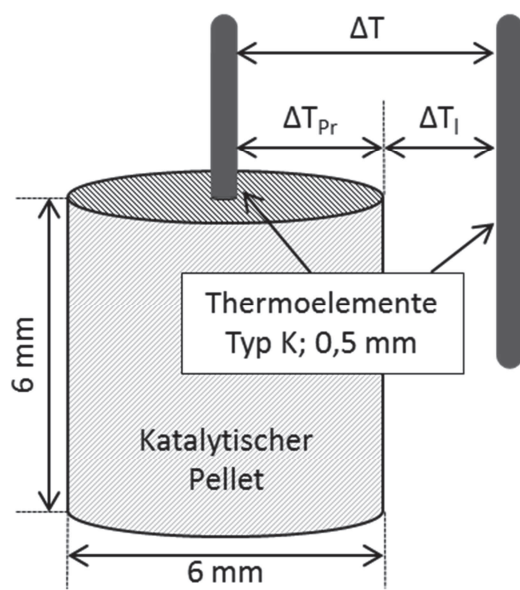
#### **4.4 Äußerer Wärmeübergang am katalytischen und inerten Pellet**

Die Untersuchung des Wärmetransportes erfolgte an einem katalytischen Pellet [47] sowie einem inerten Pellet aus Kupfer. Mittels der Temperaturmessung (entsprechend Bild 4.4 und Bild 4.6) und der Berechnung der anfallenden Wärmemenge konnten Wärmeübergangskoeffizienten bzw. entsprechende Nusselt-Zahlen für beide Systeme angegeben werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung ließen zum einen Rückschlüsse auf die Art des Wärmetransportes zu und zum anderen konnte verifiziert werden, ob bzw. unter welchen Bedingungen konventionelle Korrelationen zur Beschreibung des Wärmetransportes im vorliegenden Fall anwendbar sind. Weiterhin stand eine detaillierte Analyse bezüglich einer Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport im Fokus der Untersuchungen.



#### 4.4.1 Wärmeübergang am katalytischen Pellet

Der Wärmeübergang bei der katalytischen Reaktion an einem Nickelkatalysatorpartikel lässt sich über den Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  bzw. über die dimensionslose Nusselt-Zahl entsprechend der Gleichung 2.56 quantifizieren. Die anfallende flächenbezogene Wärmemenge errechnet sich aus der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit ( $\text{mol}/(\text{kg}\cdot\text{s})$ ), der Reaktionsenthalpie ( $\text{J}/\text{mol}$ ) und der äußeren massenbezogenen Pelletoberfläche ( $\text{m}^2/\text{kg}$ ):



$$\dot{q} = r_{m,eff} \cdot \Delta_r H \cdot \frac{1}{A_{p,m}} \quad (4.1)$$

Die exakte Oberflächentemperatur kann mit Hilfe von Thermoelementen nicht ermittelt werden, da die innere und äußere Grenzschicht sehr klein sind im Vergleich zum Thermoelement und dessen Anwesenheit sowohl auf Grund seiner Geometrie als auch seiner physikalischen Eigenschaften den Temperaturverlauf in der jeweiligen Grenzschicht beeinflussen würde. Daher wurde die maximale Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen dem Pelletzentrum und der Bulkphase entsprechend Bild 4.4 mit Mantelthermoelementen (Typ K; 0,5 mm) gemessen. Nach Gleichung 4.2 ergaben sich auf diese Weise minimale Nusselt-Zahlen bzw. Wärmeübergangskoeffizienten:

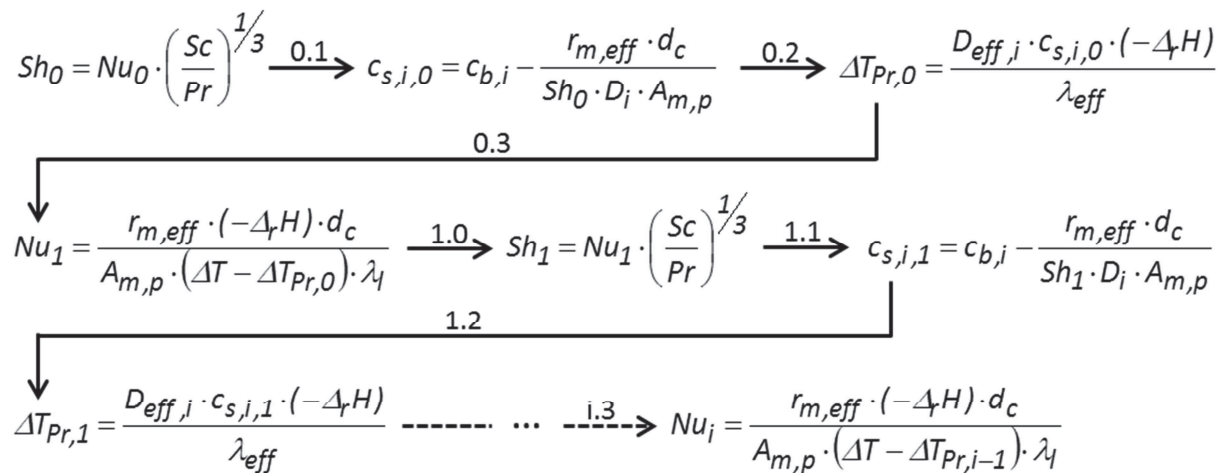
$$Nu_{Kat} = \frac{\alpha \cdot d_c}{\lambda_l} = \frac{r_{m,eff} \cdot (-\Delta_r H) \cdot d_c}{A_{m,p} \cdot \Delta T \cdot \lambda_l} \quad (4.2)$$

Obwohl die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes deutlich größer als die der Flüssigphase ist und  $\Delta T_{pr}$  somit wesentlich kleiner als  $\Delta T_{fl}$  war, musste der Richtigkeit halber eine Korrektur vorgenommen werden. Unter der Annahme, dass die Chilton-Colburn-Analogie [48] zwischen Wärme- und Stofftransport vorlag (Gleichung 4.3),

$$\frac{Nu}{Sh} = \left( \frac{Pr}{Sc} \right)^{1/3} \quad (4.3)$$

konnte die „Praterüberhitzung“ (im Inneren des Pellets) iterativ bestimmt werden. Als Startwert wurde hierzu die minimale Nusselt-Zahl  $Nu_0$  verwendet und die zugehörige Sherwood-Zahl  $Sh_0$  berechnet (Schritt 0.0). Diese Sherwood-Zahl

ermöglichte wiederum die Berechnung einer Oberflächenkonzentration der limitierenden Komponente  $c_{s,i,0}$  über die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend Gleichung 2.63 (Schritt 0.1). Mittels dieser Oberflächenkonzentration konnte dann eine Überhitzung des Pellets  $\Delta T_{Pr,0}$  bestimmt (Schritt 0.2) und eine neue Nusselt-Zahl  $Nu_1$  berechnet werden (Schritt 0.3); dieser Vorgang wurde solange wiederholt bis Änderungen kleiner als fünf Prozent vorlagen ( $Nu_{i+1} - Nu_i < 0,05 \cdot Nu_i$ ). In Bild 4.5 ist dieses iterative Vorgehen dargestellt.



**Bild 4.5** Iterative Bestimmung der Nusselt-Zahl bei der katalytischen Reaktion.

#### 4.4.2 Wärmeübergang am inerten Cu-Pellet

Da die exakte Bestimmung der Oberflächentemperatur im katalytischen System nicht möglich ist und darüber hinaus die physikalischen Stoffgrößen über Korrelationen berechnet wurden, kam ein Kupferpellet mit ähnlicher Geometrie als Referenz zum Einsatz; Kupfer weist eine vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit von ca. 400 W/(m·K) auf. Im untersuchten Temperaturbereich lag die Wärmeleitfähigkeit von 1-Hexen zwischen 0,11 W/(m·K) (bei 80 °C) und 0,05 W/(m·K) (bei 210 °C). Nach Gleichung 4.4 war der Temperaturgradient auf Seite der Flüssigphase folglich 4000- bis 8000-mal größer als im Feststoff:

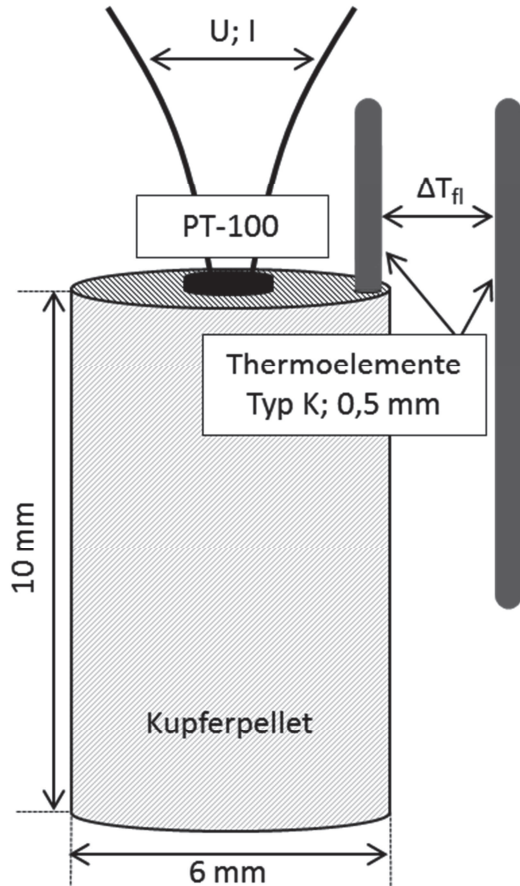
$$\dot{q} = -\lambda_{Cu} \cdot \left. \frac{dT_{Cu}}{dr} \right|_{r_p} = -\lambda_l \cdot \left. \frac{dT_l}{dr} \right|_{r_p} \quad (4.4)$$

Die nach Bild 4.6 gemessene Temperatur entsprach daher in guter Näherung der Oberflächentemperatur. Die experimentell bestimmten Nusselt-Zahlen (Gleichung 4.5) gaben somit die „tatsächlichen“ Nusselt-Zahlen wieder.

Die Wärme wurde hierbei mittels eines PT-100-Elements elektrisch erzeugt und die Wärmeleistung über die Strom- und Spannungsmessung bestimmt.

$$Nu_{obs,Cu} = \frac{\dot{q}_{PT100} \cdot d_c}{A_p \cdot \Delta T_l \cdot \lambda_l} \quad (4.5)$$

Der Wärmeübergang am inerten Kupferpellet wurde unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Die drei folgenden Fälle sind zu unterscheiden:



**Bild 4.6** Schematische Darstellung der Temperaturmessung im inerten Kupferpellet.

1. Der Reaktordruck setzte sich lediglich aus dem temperaturabhängigen Dampfdruck von 1-Hexen und dem Luftdruck von ca. 1 bar zusammen:

$$p_R = p_{vap} + p_{atm} \quad (4.6)$$

2. Das Reaktorsystem wurde bei Raumtemperatur vollständig mit flüssigem 1-Hexen befüllt und im geschlossenen Zustand auf die gewählte Temperatur gebracht. Aufgrund des Bestrebens der Flüssigkeit sich mit steigender Temperatur auszudehnen (daher die Abkürzung ThEx – Thermische Expansion), wurde ein enormer Druck auf das System ausgeübt:

$$p_R = p_{ThEx} \quad (4.7)$$

3. Der Reaktordruck setzte sich aus dem Dampfdruck und einem zusätzlichen Partialdruck an Stickstoff zusammen:

$$p_R = p_{vap} + p_{N_2} \quad (4.8)$$

Im ersten Fall war bei einer ausreichenden Wärmezufuhr mit einer intensiven Blasenbildung zu rechnen, da eine temperaturbedingte lokale Dampfdruckerhöhung lediglich den Kapillardruck (vgl. Gleichung 2.72) kompensieren musste.

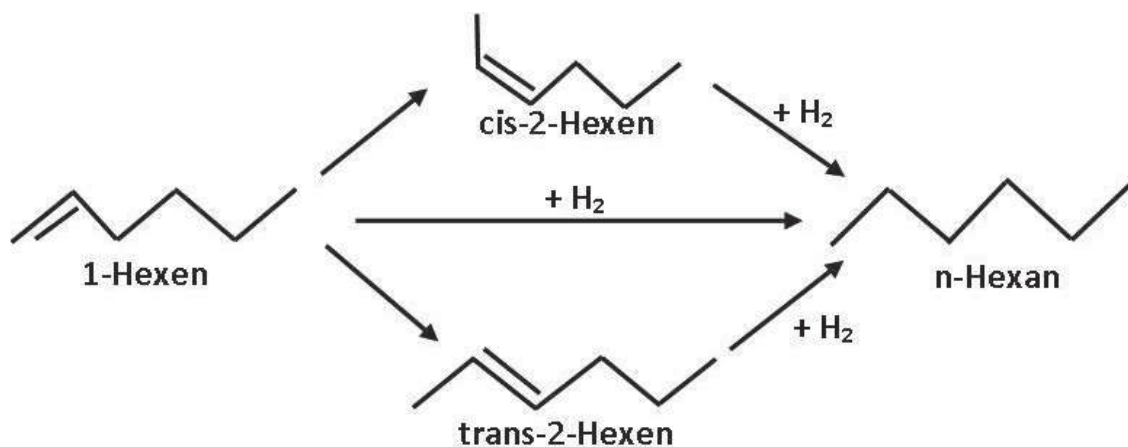
Im zweiten Fall stieg der Druck beim Hochheizen deutlich an, so dass dieser durch Ablassen von 1-Hexen reguliert werden musste. Beim Erreichen der entsprechenden Temperatur sollte der Reaktordruck ( $p_{ThEx}$ ) bei ca. 70 bis 80 bar liegen. Die aus der aufgebrachten Wärmeleistung resultierende Überhitzung war in ausreichender Entfernung vom kritischen Punkt nicht ausreichend, damit unter gegebenen Umständen Gas-Dampf-Blasen entstehen. Im Zuge der Blasenunterdrückung sollten die experimentell ermittelten Nusselt-Zahlen mit den berechneten übereinstimmen.

Im letzten Fall war der Einfluss eines Gases auf den Wärmeübergang von Interesse. Ausgehend vom Zustand einer intensiven Blasenbildung (Fall 1) wurde der  $N_2$ -Partialdruck schrittweise erhöht, bis ein Gesamtdruck von ca. 80 bar erreicht wurde.

#### 4.5 Bestimmung der Konzentrationsverhältnisse von Hexen und Wasserstoff

Die Kenntnis der Konzentrationsverhältnisse von Hexen und Wasserstoff waren insbesondere in Hinsicht auf die Interpretation der gewonnenen Ergebnisse unabdingbar. Die Temperatur, der Druck und auch die Reaktorbauweise wirkten sich hierauf maßgeblich aus. Prinzipiell waren der unterkritische und der überkritische Temperaturbereich zu unterscheiden; bei Temperaturen unterhalb  $T_{kr}$  lag stets eine Flüssigphase vor, wohingegen für  $T > T_{kr}$  alle Komponenten einen überkritischen Zustand annahmen.

Als Ausgangsstoff der Reaktion wurde reines 1-Hexen verwendet. Im Reaktionsverlauf konnten sich Hexen-Isomere bilden (Bild 4.7), je nachdem ob oder in welchem Maße der Wasserstoff bei der Hydrierreaktion vorlag. Nach Battsengel [17] kann davon ausgegangen werden, dass die Hydrierung aller Isomeren die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Da nicht der Reaktionsmechanismus im Vordergrund der Untersuchung stand und sich die Isomeren sowohl in ihren physikalischen Eigenschaften als auch hinsichtlich der Reaktionsenthalpie der jeweiligen Hydrierung kaum voneinander unterscheiden, wurde ein möglicher Einfluss der Isomerisierung nicht berücksichtigt.



**Bild 4.7** Schematische Darstellung der Bildung von Hexen-Isomeren bei der katalytischen Hydrierreaktion.

#### 4.5.1 Bestimmung der Hexenkonzentration im unterkritischen Zustand

Bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur wurde zwar die Konzentration des Wasserstoffs durch den aufgepressten Partialdruck konstant gehalten, jedoch änderte sich die Hexenkonzentration über die Dauer eines (Batch-) Versuchs. Zur Bestimmung der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten in einem bestimmten Zeitintervall mussten daher die Hexen- bzw. Hexan-Konzentration ermittelt werden. Zur Analyse der entsprechenden Konzentrationsverhältnisse wurde ein Gaschromatograph (Bruker GC-450) mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Der FID ist insbesondere für die Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in einem weiten Konzentrations- und Stoffbereich geeignet. Tabelle 4.1 gibt die verwendete Analyse-Methode wieder.

**Tabelle 4.1** Analyse-Methode zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffkonzentrationen.

Typ	Bruker GC-450
Trennsäule	J&W Scientific: Ultra 2 - 50 m x 0,32 x 0,52 DF
Lösungsmittel	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Gasstrom	He; 1,3 ml/min
Detektor	FID
Injektionstemperatur	220 °C
Säulentemperatur (Beginn)	32 °C (13 min)
Säulentemperatur (Ende)	200 °C
Heizrate	50 K/min
Detektortemperatur	240 °C

#### 4.5.2 Bestimmung der H<sub>2</sub>-Konzentration im unterkritischen Hexen

Zur Bestimmung der Löslichkeit  $L_{H_2}$  von Wasserstoff in 1-Hexen (in mol/(m<sup>3</sup>·bar), d.h. des reziproken Henry-Koeffizienten, wurde die Spritzenmethode angewendet. Hierbei wurde eine leichtgängige geschliffene Glasspritze mit einem Volumen von 100 ml und einer entsprechenden Skalierung verwendet, um bei Reaktortemperaturen von 22 bis 215 °C und Drücken im Bereich von 10 bis 80 bar Gas-Flüssig-Proben (aus dem hierzu verwendeten Rührkesselreaktor) zu entnehmen. Zunächst wurde eine entsprechende 1-Hexen-Menge auf die gewünschte Temperatur erhitzt und ein bestimmter H<sub>2</sub>-Partialdruck aufgegeben. Nachdem sich im Reaktor ein Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase eingestellt hatte, wurde eine Gas-Flüssig-Probe entnommen. Das Gemisch entspannte sich innerhalb der Spritze bis auf Atmosphärendruck und kühlte auf Raumtemperatur ab. Die im Reaktor vorliegende Konzentration des Wasserstoffs in flüssigem 1-Hexen (bei  $T = T_R$ ) konnte dann über das Verhältnis

der entnommenen Gasmenge zur Flüssigkeitsmenge bei Raumtemperatur nach Gleichung 4.9 bestimmt und der temperatur- und möglicherweise druckabhängige Löslichkeitskoeffizient nach Gleichung 4.10 ermittelt werden:

$$c_{H_2}(T; p_{H_2}) = \frac{n_{H_2}}{n_{C_6H_{12}}} \bigg|_{20^\circ C} \cdot \frac{\rho_{C_6H_{12}}(T)}{M_{C_6H_{12}}} \quad (4.9)$$

$$L_{H_2}(T; p_{H_2}) = \frac{c_{H_2}(T)}{p_{H_2}} \quad (4.10)$$

Die bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck weiterhin im 1-Hexen gelöste Menge an Wasserstoff konnte bei der Bestimmung der Löslichkeit vernachlässigt werden, da zum einen deutlich höhere Drücke im Reaktor aufgegeben wurden und zum anderen die Löslichkeit mit steigender Temperatur stark zunahm; die niedrigste Versuchstemperatur lag bei 80 °C.

#### 4.5.3 Konzentrationsverhältnisse im überkritischen Temperaturbereich

Hinsichtlich der H<sub>2</sub>-Konzentration im überkritischen Temperaturbereich wurde die Annahme getroffen, dass sich Wasserstoff im überkritischen Hexen wie ein ideales Gas verhält. Die Wasserstoffkonzentration ließ sich unter gegebener Annahme nach Gleichung 4.11 berechnen:

$$c_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{RT} \quad (4.11)$$

Der H<sub>2</sub>-Partialdruck errechnete sich hierbei aus dem Hexen-Partialdruck und dem Gesamtdruck:

$$p_{H_2} = p_R - p_{C_6H_{12}} \quad (4.12)$$

Theoretisch kann der Hexen-Partialdruck im überkritischen Zustand über die Zustandsgleichung nach Peng und Robinson [49] angegeben werden:

$$p_{C_6H_{12}} = \frac{RT_R}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2 + 2 \cdot b \cdot V_m - b^2} \quad (4.13)$$

Der Kohäsionsdruck berechnet sich hierbei nach Gleichung 4.14:

$$a = 0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{kr}^2}{p_{kr}} \cdot \alpha \quad (4.14)$$

Boston und Mathias [50] haben für überkritische Bedingungen eine geeignete  $\alpha$ -Gleichung entwickelt:



$$\alpha = e^{2 \cdot \left(1 - \frac{1}{d}\right) \cdot (1 - T_r^d)} \quad (4.15)$$

$$d = 1 + \frac{m}{2} \quad (4.16)$$

$$m = 0,48 + 1,57 \cdot \omega - 0,176 \cdot \omega^2 \quad (4.17)$$

$T_r$  stellt die reduzierte Temperatur  $\left(\frac{T}{T_{kr}}\right)$  dar. Die Abweichung des betrachteten Hexen-Moleküls von der idealen Kugelform wird über den azentrischen Faktor  $\omega$  berücksichtigt und das Kovolumen  $b$  kann über Gleichung 4.18 bestimmt werden.

$$b = 0,0778 \cdot R \cdot \frac{T_{kr}}{p_{kr}} \quad (4.18)$$

Da auch der Rührkesselreaktor eine unbeheizte Peripherie wie Rohre, Ventile und Barometer besaß, bestand die Möglichkeit der Kondensation; obige theoretische Berechnungsmethoden mussten daher experimentell verifiziert werden. Hierzu wurden unterschiedliche Füllmengen 1-Hexen  $V_{0,C_6H_{12}}(25^\circ C)$  auf die entsprechenden Temperaturen hochgeheizt und die jeweiligen Drücke gemessen. Bei deutlichen Abweichungen der Messergebnisse von den Berechnungen musste die jeweilige Hexenkonzentration (das reziproke molare Volumen) aus der modifizierten Peng-Robinson-Gleichung rückgerechnet werden.

## 4.6 Experimentelle Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

### 4.6.1 Die intrinsische Kinetik

Wie in Kapitel 2.1 gezeigt, hängt die intrinsische Kinetik von der Temperatur, der Aktivierungsenergie und den Konzentrationen der jeweiligen Reaktionspartner ab und stellt somit die rein chemische Reaktionsgeschwindigkeit dar. Bei der Bestimmung der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit musste daher Sorge getragen werden, dass keine externe und interne Stofftransportlimitierung auftritt. Dieser Umstand kann experimentell sichergestellt werden, indem man gemahlene Katalysatorpartikel verwendet. Kommen Partikel in bspw. zwei verschiedenen Größenbereichen bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen zum Einsatz, sollte sich in allen Fällen bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit ergeben. Durch eine Variation sowohl der Hexen- und der Wasserstoffkonzentration als auch der Temperatur konnte dann die Reaktionskonstante  $k_0$ , die Aktivierungsenergie  $E_A$  und die beiden Reaktionsordnungen  $n$  und  $m$  (Gleichung 2.10) bestimmt werden.



Zunächst wurde das Katalysatorpulver über mehrere Stunden bei 270 °C reduziert (aktiviert). Anschließend wurden Versuche in einem ausgewählten Temperatur- und Druckbereich durchgeführt. Die Probenentnahme erfolgte in einem möglichst regelmäßigen Zeitintervall. Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte somit über die Hexenkonzentration in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Probeentnahme [51] und der Katalysatormasse bestimmt werden:

$$r_{int}(t_i) = -\frac{dc_{C_6H_{12}}}{dt} = -\frac{c_{C_6H_{12}}(t_i) - c_{C_6H_{12}}(t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}} \quad (4.19)$$

Da das flüssige Reaktionsvolumen auf Grund der Probenentnahme während der Versuchsdauer nicht konstant blieb, wurde eine modifizierte Verweilzeit eingeführt:

$$\tau_i = (t_i - t_{i-1}) \cdot \frac{m_{Kat}}{V_{l,i-1}} \quad (4.20)$$

Die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit ließ sich dann wie folgt beschreiben:

$$r_{m,int}(t_i) = -\frac{\Delta c_{C_6H_{12}}}{\tau_i} \quad (4.21)$$

#### 4.6.1.1 Die Reaktionsordnung

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung von Hexen wurde eine modifizierte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k^*(T)$  eingeführt:

$$k^*(T) = k(T) \cdot c(T)_{H_2}^n \quad (4.22)$$

In den jeweiligen Versuchen wurde die Wasserstoffkonzentration durch den aufgesetzten Druck konstant gehalten (siehe Gleichung 4.10), wohingegen die Hexenkonzentration mit der Versuchsdauer abnahm. Die Reaktionsgeschwindigkeit ließ sich mit diesem vereinfachten Ansatz folgendermaßen beschreiben:

$$r_{m,int}(t_i; T) = k^*(T) \cdot \bar{c}_{C_6H_{12}}^m(t_i; T) \quad (4.23)$$

Logarithmieren der Gleichung 4.23 führt zu:

$$\ln(r_{m,int}(t_i; T)) = m \cdot \ln(\bar{c}_{C_6H_{12}}(t_i; T)) + \ln(k^*(T)) \quad (4.24)$$

Die Auftragung der logarithmierten gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten  $\ln(r_{m,obs,int}(t_i; T))$  über der jeweiligen zeitlich gemittelten und logarithmierten Hexenkonzentration ermöglichte die Bestimmung der Reaktionsordnung  $m$  durch Ablesen der Steigung  $m$  der entsprechenden Regressionskurve. Ist die Reaktionsordnung unabhängig von der Hexenkonzentration, so ergibt sich eine Gerade mit konstanter Steigung.

Nachdem die Reaktionsordnung von Hexen bestimmt wurde, konnte durch eine Variation des  $H_2$ -Drucks bzw. der  $H_2$ -Konzentration die Ordnung bzgl. der Wasserstoffkonzentration  $n$  nach Gleichung 4.25 bestimmt werden:

$$\ln(r_{int,mod}) = \ln \left( \frac{1}{k} \cdot \sum_{i=1}^k \frac{r_{m,int}(t_i;T)}{\bar{c}_{C_6H_{12}}^m(t_i;T)} \right) = n \cdot \ln(c_{H_2}) + \ln k(T) \quad (4.25)$$

Falls die Ordnung  $n$  unabhängig von der  $H_2$ -Konzentration ist, stellt auch im Fall der Wasserstoffkonzentration diese Ordnung die Steigung einer linearen Regression dar.

#### 4.6.1.2 Der Häufigkeitsfaktor und die Aktivierungsenergie

Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 2.1 lässt sich die Temperaturabhängigkeit durch einen Arrhenius-Ansatz beschreiben. Die temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k(T)$  konnte mit den vorliegenden Reaktionsordnungen für die jeweiligen Temperaturen bestimmt werden. Die Aktivierungsenergie und der Häufigkeitsfaktor ließen sich wiederum entsprechend Gleichung 4.26 bestimmen:

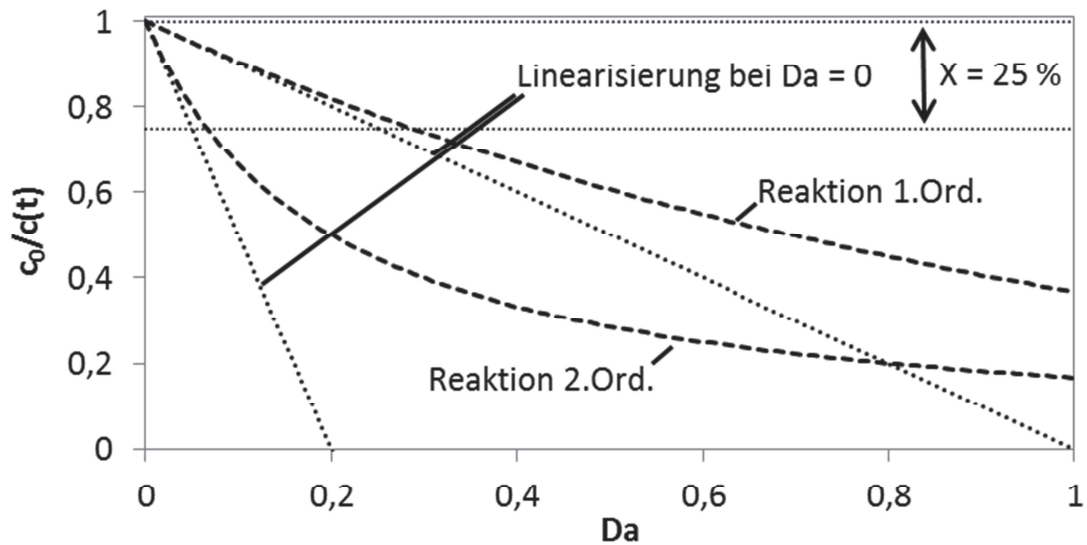
$$\ln k(T) = -\frac{E_A}{RT} + \ln k_0 \quad (4.26)$$

Bei einer Auftragung der logarithmierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten über der reziproken Temperatur stellt der Term  $-E_A/R$  die Steigung und der Häufigkeitsfaktor bzw.  $\ln k_0$  den y-Achsenabschnitt dar.

#### 4.6.2 Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch eine Probenentnahme mit anschließender GC-Analyse bestimmt. Hierbei wurden Proben in möglichst gleichen Zeitintervallen entnommen, bis ein Umsatz von maximal 25 % erreicht wurde. Bild 4.8 zeigt unter der Annahme einer 1. bzw. einer 2. Ordnung bzgl. der Konzentration den theoretischen Verlauf der normierten Konzentration in Abhängigkeit von der Damköhler-Zahl ( $Da = k \cdot t$ ).

Bei einem Umsatz von 25 % und der Annahme einer 1. Ordnung liegt die maximale Abweichung des berechneten Konzentrationsverlaufs von der (für  $t = 0$ ) linearisierten Form bei 5,3 %; unter der Annahme einer 2. Ordnung ergibt sich ein Wert von 13,9 %. Die Reaktionsgeschwindigkeit sollte sich daher über die Versuchsdauer kaum ändern; insbesondere falls eine Ordnung zwischen 0 und 1 auftritt.



**Bild 4.8** Grafische Darstellung der theoretischen normierten Konzentration aufgrund der Annahme einer 1. bzw. einer 2. Ordnung in Abhängigkeit von  $Da$ .

Um den Volumenunterschied durch die Probenentnahme zu berücksichtigen, wurden die zwischen jeweils zwei Messpunkten bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten (Gleichung 4.27) gemittelt (Gleichung 4.28):

$$r_{m,eff}(t_i) = -\frac{dc_{C_6H_{12}}(t)}{d\tau} = -\frac{c_{C_6H_{12}}(t_i) - c_{C_6H_{12}}(t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}} \cdot \frac{V_{l,i-1}}{m_{Kat}} \quad (4.27)$$

$$\bar{r}_{m,eff} = \frac{\sum_{i=1}^k r_{m,eff}(t_i)}{k} \quad (4.28)$$

## 4.7 Charakterisierung des katalytischen Pellets

Zur Charakterisierung des verwendeten Nickel-Katalysators standen unterschiedliche Methoden wie beispielsweise die BET-Messung und die Hg-Porosimetrie zur Bestimmung der inneren Oberfläche, des Porenvolumens oder der Porenradienverteilung und die Chemiesorptionsmessung zur Analyse der aktiven Zentren des Katalysators zur Verfügung. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methoden findet sich in einer Vielzahl von Standardwerken und wird daher an dieser Stelle nicht näher beschrieben. Einige weniger konventionelle bzw. seltener anzutreffende Methoden zur Bestimmung der charakteristischen Eigenschaften eines Katalysators werden nachfolgend vorgestellt.

#### 4.7.1 Bestimmung der Porosität

Zur Bestimmung der Porosität wurde die Wassermethode angewandt. Hierbei wurde eine bestimmte Menge an Katalysatorpellets (beispielweise 20 Stück) bei 100 °C unter Vakuum über mehrere Tage getrocknet und anschließend gewogen. Danach wurden die Pellets einige Minuten in entionisiertem Wasser bei 25 °C getränkt, so dass auch beim Schütteln keine Gasblasen mehr aufstiegen. Die restlichen in den Poren anhaftenden Gaspolster lösten sich bei einem kurzen Siedevorgang in der Flüssigkeit und die Dampfphase kondensierte beim Abkühlen. Die getränkten Pellets wurden anschließend mit einem feuchten Tuch aus Zellstoff vorsichtig „trocken“ getupft und nochmals gewogen. Die Massendifferenz entsprach der aufgenommenen Menge an Wasser bei Raumtemperatur ( $m_{H_2O}$ ) und die Porosität  $\varepsilon_p$  ließ sich nach Gleichung 4.29 berechnen:

$$\varepsilon_p = \frac{V_{Pore}}{V_{ges}} = \frac{V_{Pore}}{i \cdot V_p} = \frac{m_{H_2O}(25^\circ C)}{i \cdot \rho_{H_2O}(25^\circ C) \cdot \pi \cdot \bar{r}_p^2 \cdot \bar{h}_p} \quad (4.29)$$

$i$  bezeichnet die Anzahl der Pellets und  $\bar{r}_p$  sowie  $\bar{h}_p$  stellen den gemittelten Radius bzw. die gemittelte Höhe der untersuchten zylindrischen Pellets dar.

Neben dem geringen Aufwand ist diese Methode wegen Ihrer Genauigkeit zur Bestimmung des Hohlraumes der BET-Messung und der Hg-Porosimetrie vorzuziehen. Im Zuge der BET-Messung werden lediglich Mikro- und Mesoporen bzw. Porenradien bis 100 nm erfasst, da bei größeren Porenradien keine Kapillarkondensation mehr auftritt. Hingegen ist bei der Hg-Porosimetrie der aufzubringende Druck zu groß bzw. die Festigkeit des Katalysators nicht ausreichend, um die Mikroporen zu füllen, weshalb diese nicht berücksichtigt werden. Die Wassermethode erfasst hingegen das gesamte Volumen, da sich auf Grund der hohen Kapillarität - insbesondere der kleinen Poren - alle Poren füllen (vgl. hierzu Tabelle 5.1 mit Bild 5.1).

Über die Porosität lassen sich die Tortuosität sowie die effektive Leitfähigkeit der Katalysatorpellets berechnen.

#### 4.7.2 Berechnung der Tortuosität

Zusammen mit der Porosität gilt die Tortuosität als wichtiger Parameter zur Beschreibung des Einflusses der inneren Katalysatorgeometrie wie Porenform, Porenorientierung und Verzweigung der Poren im Porensystem. Oftmals wird die Tortuosität auch als „Gewundenheit“ der Poren interpretiert und spielt gerade bei Diffusionsprozessen in porösen Systemen eine entscheidende Rolle, da es aufgrund der Katalysatorstruktur zu einer Verminderung der Diffusionsrate im Vergleich zur freien fluiden Phase kommt. Mittels Korrelationen, die der Literatur entnommen werden können, wurden

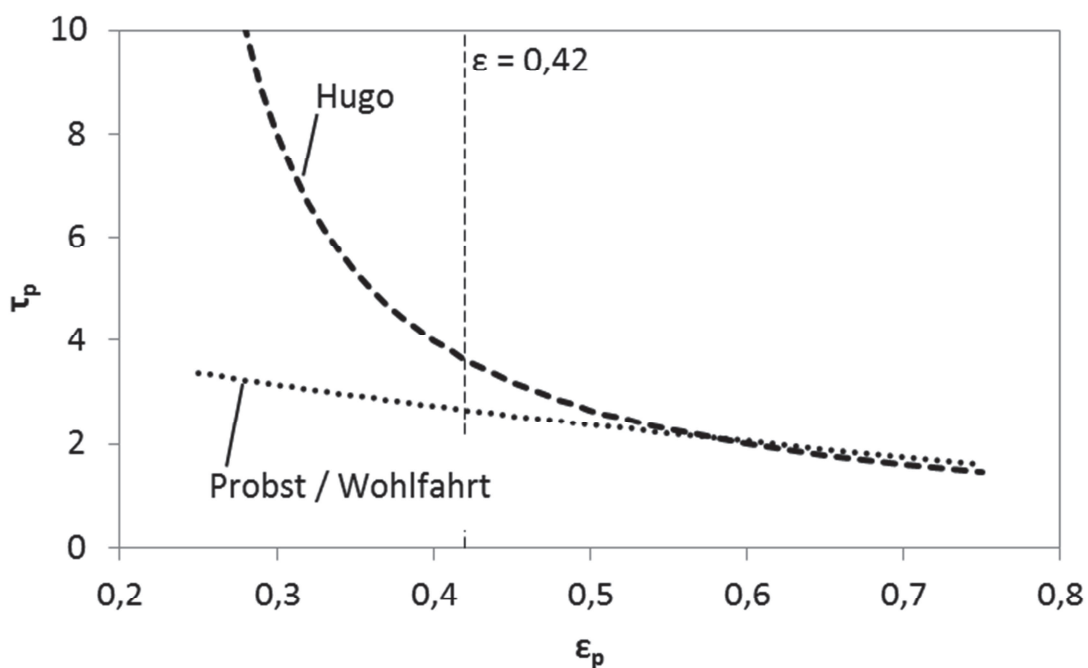
die Tortuosität in der vorliegenden Arbeit berechnet bzw. abgeschätzt. Für Presslinge und Sinterkörper gibt Hugo [52] die in Gleichung 4.30 angegebene Korrelation für die Berechnung der Tortuosität an:

$$\tau_p = \frac{4}{5 \cdot \varepsilon_p - 1} \quad (4.30)$$

Probst und Wohlfahrt [53] schlagen den in Gleichung 4.31 aufgezeigten Ansatz vor für Katalysatoren, die aus Pulvern gepresst wurden, vor:

$$\tau_p = (2 - \varepsilon_p)^{m+1} \cdot \varepsilon_p^{1-m} \quad (4.31)$$

Die Autoren geben 1,05 als einen „häufig anzutreffenden Wert“ für  $m$  an.



**Bild 4.9** Tortuosität nach dem Modell von Probst und Wohlfahrt [53] bzw. nach dem Modell von Hugo [52].

In Bild 4.9 ist die Tortuosität in Abhängigkeit von der Porosität nach dem Modell von Probst und Wohlfahrt sowie nach dem Modell von Hugo dargestellt. Bei vergleichsweise großen Hohlraumanteilen ( $\varepsilon_p > 0,5$ ) stimmen beide Modelle sehr gut miteinander überein, wohingegen bei geringer Porosität ( $\varepsilon_p < 0,5$ ) die Abweichungen mit sinkendem Hohlraumanteil immer stärker werden. Unter Vorwegnahme der Ergebnisse stellt sich für eine Porosität von 0,42 eine Tortuosität von 2,7 nach Probst und Wohlfahrt bzw. 3,6 nach Hugo ein. Als Faustregel für die Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten in kommerziellen gepressten Katalysatoren kann ein Zehntel des molekularen Diffusionskoeffizienten  $D_i$  angenommen werden. Der Zusammenhang

zwischen dem molekularen Diffusionskoeffizienten und dem effektiven Diffusionskoeffizienten ist in Gleichung 4.32 angegeben:

$$D_{eff,i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \cdot D_i \approx 0,1 \cdot D_i \quad (4.32)$$

Hinsichtlich der Faustregel schien für den vorliegenden Fall das Modell von Hugo geeignet.

#### 4.7.3 Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit

Eine experimentelle Studie zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit eines Katalysators wurde in [42] vorgenommen. Über die gemessene Temperaturleitfähigkeit mit zwei verschiedenen Systemen (Wasser-Pellet und 1-Hexen-Pellet) konnte die Anwendbarkeit eines Ansatzes zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit nach Woodside und Messmer [54] im Rahmen der Genauigkeit bestätigt werden. Die effektive Wärmeleitfähigkeit eines flüssigkeitsgetränkten Feststoffes lässt sich demnach über die Wärmeleitfähigkeit der Reinstoffe nach Gleichung 4.33 berechnen [42]:

$$\lambda_{eff} = \lambda_{Kat} \cdot \left( \frac{\lambda_l}{\lambda_{Kat}} \right)^{\varepsilon_p} \quad (4.33)$$

Die Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda_{Kat}$ ) des SiO<sub>2</sub>-geträgerten Katalysatorpellets (NiSat 200), d.h. die des reinen Feststoffmaterials, weist einen experimentell bestimmten Wert von 1,6 W/(m·K) auf [42]; die Wärmeleitfähigkeit von 1-Hexen ( $\lambda_l$ ) liegt im Bereich von 0,11 W/m·K bei 80 °C und 0,05 W/m·K bei 210 °C; die Porosität kann mit 0,42 angegeben werden. Unter der Annahme, dass sich die Wärmeleitfähigkeit des Pellets im untersuchten Temperaturbereich nicht ändert, konnten somit die entsprechenden effektiven Werte der Wärmeleitfähigkeit berechnet werden.

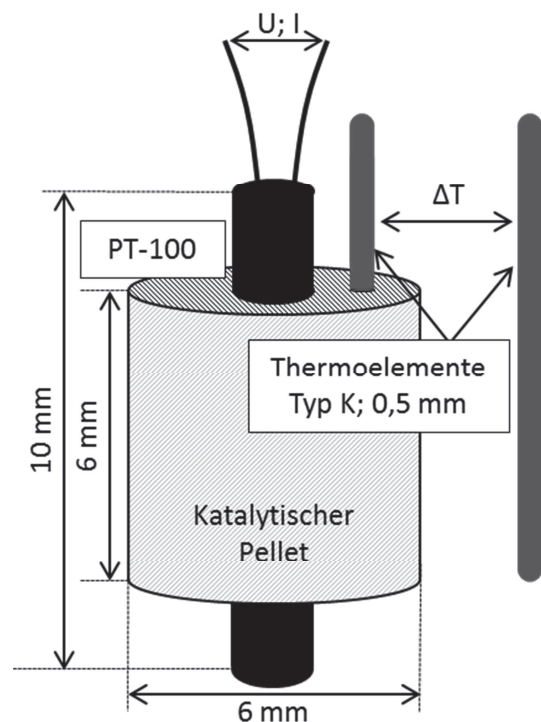
### 4.8 Intensivierung der Blasenbildung mit nichtkonventionellen Methoden

Zur Stimulation der Blasenbildung wurden drei nicht konventionelle Methoden herangezogen. Sowohl eine zusätzliche Beheizung des Katalysatorpellets als auch der Einsatz von Fremdgasen könnte eine verstärkte bzw. frühzeitige Blasenbildung bewirken und der Einsatz eines katalytischen Pellets mit einer konischen Pore sollte Aufschluss über den Einfluss der Porengeometrie geben.

#### 4.8.1 Zusätzliche Beheizung eines Katalysatorpellets

Um eine zusätzliche Energiequelle zu der (ohnehin schon) exothermen Hydrierreaktion zu schaffen, wurde ein PT-100-Element als Heizung verschaltet und innerhalb des zylindrischen Pellets platziert. Die Temperatur im Pellet wurde entsprechend der

schematischen Darstellung in Bild 4.10 gemessen und die Reaktionsgeschwindigkeit wiederum durch Probeentnahme mit anschließender GC-Analyse bestimmt.



**Bild 4.10** Schematische Darstellung des beheizten Pellets.

Genaue Aussagen zum Stoff- und Wärmetransport waren mit diesem System nicht möglich, da zum einen an der Heizung Blasen entstehen konnten, obwohl sich an der Oberfläche des Pellets noch keine Blasen bilden mussten, und zum anderen, weil die aufgebrachte Wärme nicht vollständig durch die äußere Oberfläche des Pellets abgeführt wurde. Ein Einbringen des PT-100-Elements in mehrere Partikel mit anschließendem Verkleben scheiterte unter den gegebenen Bedingungen (Temperatur, Lösemittel, Oberflächenbeschaffenheit usw.) selbst bei Verwendung eines keramischen Klebstoffes.

Zunächst wurde die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei einer gewählten Bulktemperatur zwischen 80 und 190 °C ohne eine zusätzliche Beheizung bestimmt. Anschließend wurden Heizleistungen im Bereich von 2,2 bis 8 Watt aufgegeben und die Reaktionsgeschwindigkeit erneut ermittelt. Eine verstärkte Blasenbildung sollte einen deutlichen Einfluss auf den äußeren und den inneren Stofftransport haben; die Reaktionsgeschwindigkeit könnte u.U. über der Reaktionsgeschwindigkeit ohne zusätzliche Beheizung liegen. Solange eine dominierende externe Limitierung ausgeschlossen werden kann, ist auch im Zuge einer klassischen Modellvorstellung mit einer gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit bei erhöhten Temperaturen zu rechnen.

#### 4.8.2 Einfluss eines inerten Fremdgases

Die Anwesenheit von Gasen ist für die Gas-Dampf-Blasenbildung möglicherweise von entscheidender Bedeutung. Einfache Untersuchungen bei Atmosphärendruck ergaben, dass bei entgasten Flüssigkeiten eine Blasenbildung deutlich später eintritt als bei Gassättigung. Murphy und Bergles [55] zeigten, dass sich die Startüberhitzung beim Strömungssieden des Kältemittels R113 um 10 K reduzierte, wenn  $8,6 \cdot 10^{-4}$  mol<sub>Luft</sub>/mol zugemischt wurden. You et al. [56] stellte für das Fluorinertdielektrikum FC72 eine nennenswerte Reduzierung der Startüberhitzung bei  $5 \cdot 10^{-3}$  mol<sub>Luft</sub>/mol fest. Gegebenenfalls sollte auch bei der Hexenhydrierung eine Blasenbildung mit steigen-



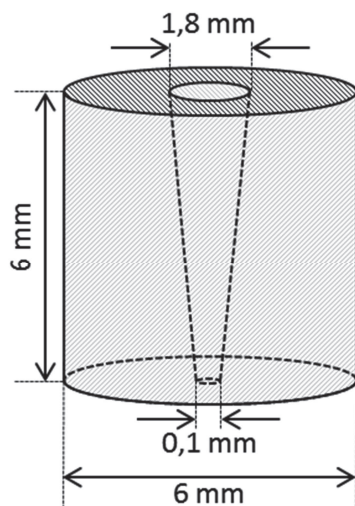
dem Inertgasanteil früher (bei geringeren Überhitzungen und Bulktemperaturen) einsetzen bzw. könnte der Blasenbildungsprozess möglicherweise intensiviert werden.

Hierzu wurden im Rührkessel Messreihen zunächst ohne Fremdgas bei einem Gesamtdruck von 40 bzw. 80 bar erstellt und anschließend mit Messreihen aus Versuchen mit Stickstoff (und dem gleichen Pellet) bei einem Gesamtdruck von 100 bar verglichen. Bei den Experimenten mit Stickstoff wurde das System zunächst auf die gewünschte Temperatur gebracht und eine Probe gezogen. Dann wurde der entsprechende Partialdruck an Stickstoff aufgegeben und die N<sub>2</sub>-Versorgung anschließend zugedreht. Die Messung wurde mit der Aufgabe des entsprechenden Partialdrucks an Wasserstoff gestartet und erst am Ende (entsprechend der Messdauer ohne Fremdgas) wurde eine zweite Probe entnommen. Weiterhin wurde die Temperatur sowohl in der Bulkphase als auch im Katalysatorpellet entsprechend Bild 4.4 gemessen. Somit konnte der Einfluss eines Fremdgasen sowohl auf die Reaktionsgeschwindigkeit als auch auf den Wärmeübergang quantifiziert werden.

### 4.8.3 Einfluss einer konischen Pore

Anhand der Zersetzung von Wasserstoffperoxid konnte eine gerichtete Bewegung von Gasblasen in konischen Poren in Richtung größer werdender Porenradien demonstriert werden. Grund hierfür ist der mit steigendem Radius abnehmende Kapillardruck, wie Gleichung 4.34 zeigt:

$$\Delta p_{kap} = \frac{4 \cdot \sigma}{d_{pore}} \quad (4.34)$$



**Bild 4.11** Schematische Darstellung des Pellets mit einer konischen Pore.

Durch die gerichtete Bewegung der Gasblase kommt es zu konvektiven Stoffströmen im Porensystem des katalytischen Pellets und gegebenenfalls zu einer Erhöhung des externen und internen Stofftransportes. Die Bewegung einer Gas-Dampf-Blase in einer konischen Makropore bei der Hexenhydrierung wurde daher visuell im Sichtzellenreaktor und die Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Rührkesselreaktor untersucht. Die reaktionstechnischen Untersuchungen fanden bei einem Gesamtdruck von 80 bar und Rührerdrehzahlen von 200 bzw. 600 U/min statt. Zunächst wurde das Pellet ohne Pore vermessen. Anschließend wurde in dieses Pellet eine Pore (entsprechend Bild 4.11) gebohrt und die Versuche

unter möglichst gleichen Bedingungen wiederholt. Da die Reaktionsrate u.U. eine Funktion der äußeren Oberfläche bzw. des externen Stofftransportes sein könnte,

wurden die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten der Vergleichbarkeit halber mit der externen Oberfläche gewichtet.

## 5 Versuchsergebnisse und Diskussion

---

### 5.1 Charakterisierung des verwendeten Katalysators

Für die Hexenhydrierung wurde ein kommerzieller Nickel-Katalysator (NiSat 200) der Firma Clariant AG verwendet. Zur Quantifizierung und Interpretation der entsprechenden Transportmechanismen, die bei der Reaktion auftreten, sind die Porosität, die Tortuosität und die Wärmeleitfähigkeit von großer Bedeutung (vergleiche hierzu Kap. 2.1.2.3 und Kap. 2.1.2.5).

**Tabelle 5.1** Charakterisierung des Katalysator

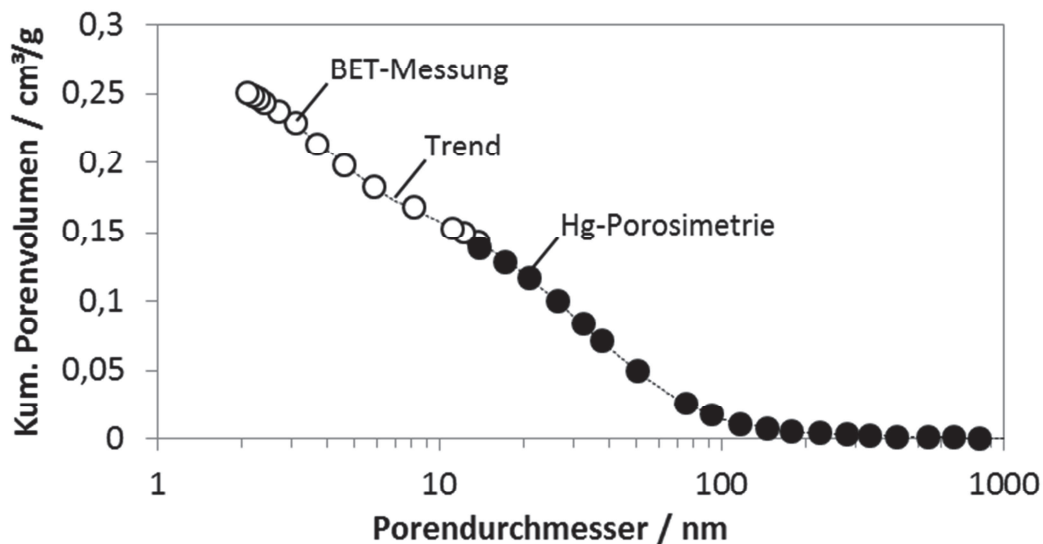
---

Bezeichnung	NiSat200 (Clariant AG)
Zusammensetzung	36% Nickel Siliciumdioxid ( > 20 %) Calciumaluminat (< 25 %) Graphit (< 5 %)
Geometrie	Zylinder, 6x6 mm
Scheinbare Dichte	1,76 g/cm <sup>3</sup>
BET-Oberfläche	126 m <sup>2</sup> /g
BJH-Oberfläche	119 m <sup>2</sup> /g
Porenvolumen (H <sub>2</sub> O-Methode)	0,24 cm <sup>3</sup> /g
Porosität $\epsilon$ (H <sub>2</sub> O-Methode)	0,42
Tortuosität $\tau$	2,66
Durchschn. Porendurchmesser	5,5 nm
Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{Kat}}$ [42]	1,6 W/(m·K)

---

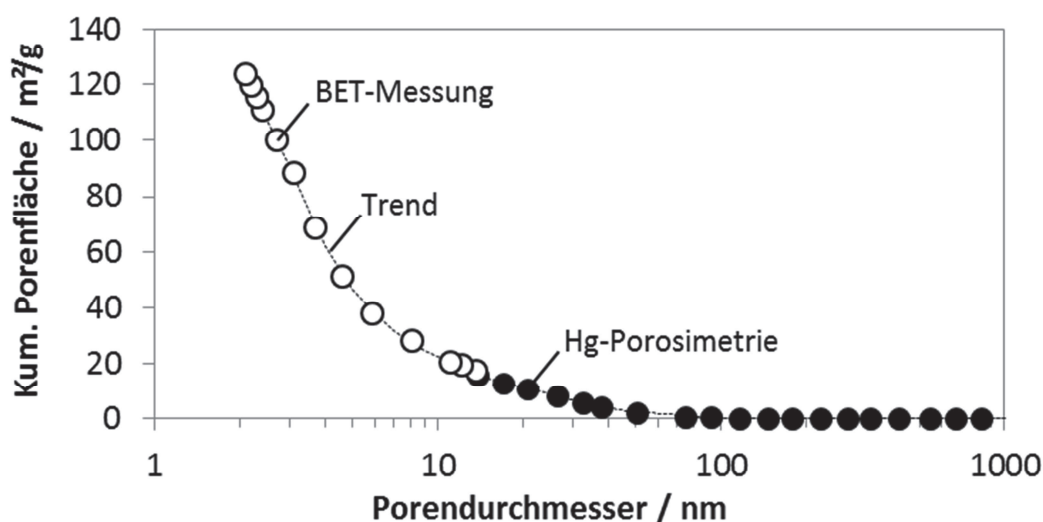
Der verwendete Katalysator wurde mittels der BET-Methode und der Hg-Porosimetrie analysiert. Eine Einteilung der Porosität erfolgt in die von der IUPAC festgelegten drei Bereiche - mikroporös ( $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$ ), mesoporös ( $2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$ ) und makroporös ( $d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$ ). In Bild 5.1 wird deutlich, dass die Poren mit einem kleinen Porendurchmesser einen sehr großen Anteil am Ge-

samtporenvolumen besitzen, jedoch auch größere Poren bis zu 100 nm einen nicht unerheblichen Beitrag leisten. Die Mikroporen machen 8,7 %, die Mesoporen 71,6 % und die Makroporen 19,7 % des gesamten Porenvolumens aus. Erwartungsgemäß wird die katalytisch zugängliche Fläche (Bild 5.2), d.h. die innere Oberfläche des Pellets, im Wesentlichen durch kleine Poren bereitgestellt. Die Makroporen machen lediglich 2 % der Oberfläche aus; der Anteil der Mesoporen beläuft sich auf 70 % und die Mikroporen leisten einen Beitrag von 28 %.



**Bild 5.1** Kumuliertes Porenvolumen in Abhängigkeit vom Porendurchmesser:

● Hg-Porosimetrie ○ BET-Messung.



**Bild 5.2** Kumulierte Porenfläche in Abhängigkeit vom Porendurchmesser:

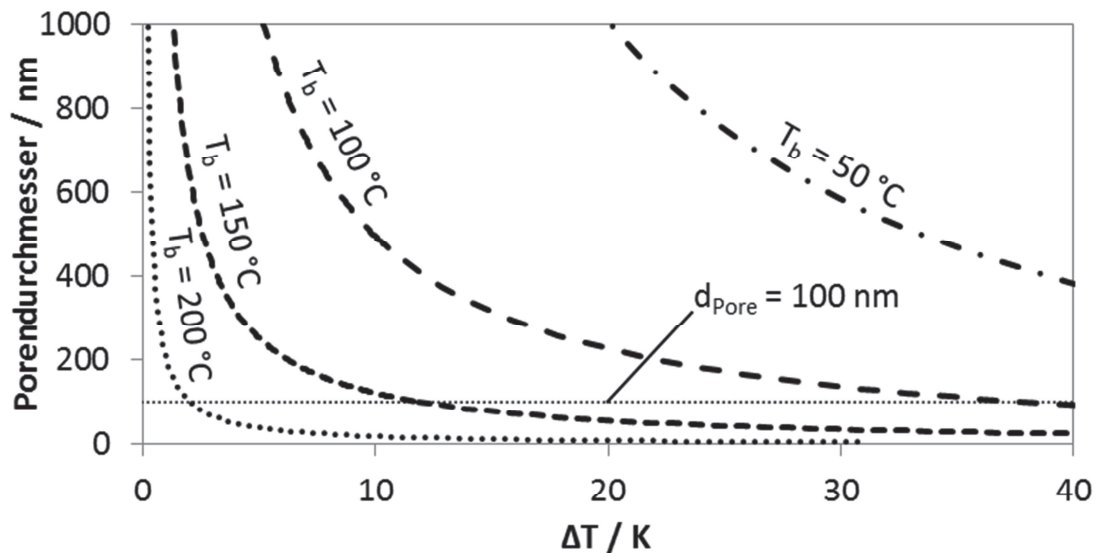
● Hg-Porosimetrie ○ BET-Messung.

Nach den Ausführungen in [43] und [5] ist der verwendete Katalysator theoretisch für eine Blasenbildung bei einer exothermen Reaktion geeignet. In den Mikro- und Me-

soporen wird Wärme produziert, wohingegen in den Makroporen die Blasenbildung stattfindet. Ein sehr einfaches Kriterium zur Verifizierung, ob es zu einer Blasenbildung kommt, kann über die Laplace-Gleichung hergestellt werden. Eine Erhöhung der Temperatur im Pellet muss den Kapillardruck innerhalb der Pore kompensieren. Dieser Zusammenhang kann mit Gleichung 5.1 dargestellt werden:

$$\Delta p_{vap} = \Delta p_{kap} = \frac{4 \cdot \sigma(T_b)}{d_{pore}} \quad (5.1)$$

Stellt man die Laplace-Bedingung nach dem Porendurchmesser um und trifft die Annahme, die Oberflächenspannung sei nur von der Bulktemperatur und nicht von der Pellettemperatur abhängig, so ergeben sich die minimal nötigen Porenradien entsprechend Bild 5.3 bei unterschiedlichen Bulktemperaturen und unterschiedlicher Überhitzung des katalytischen Pellets; mit steigender Bulktemperatur und größer werdender Überhitzung werden die benötigten Porenradien deutlich kleiner.



**Bild 5.3** Zur Blasenbildung benötigte Porendurchmesser in Abhängigkeit von der Bulktemperatur und der Überhitzung.

Ein Vergleich mit den gemessenen Temperaturdifferenzen zwischen Pelletzentrum und Bulkphase (siehe später Bild 5.20) zeigt, dass die verwendeten Pellets ausreichend große Porenradien aufweisen, damit sich spätestens ab einer Bulktemperatur von ca. 150 bis 160 °C Blasen bilden können. Allerdings weist diese Überlegung zwei Kritikpunkte auf:

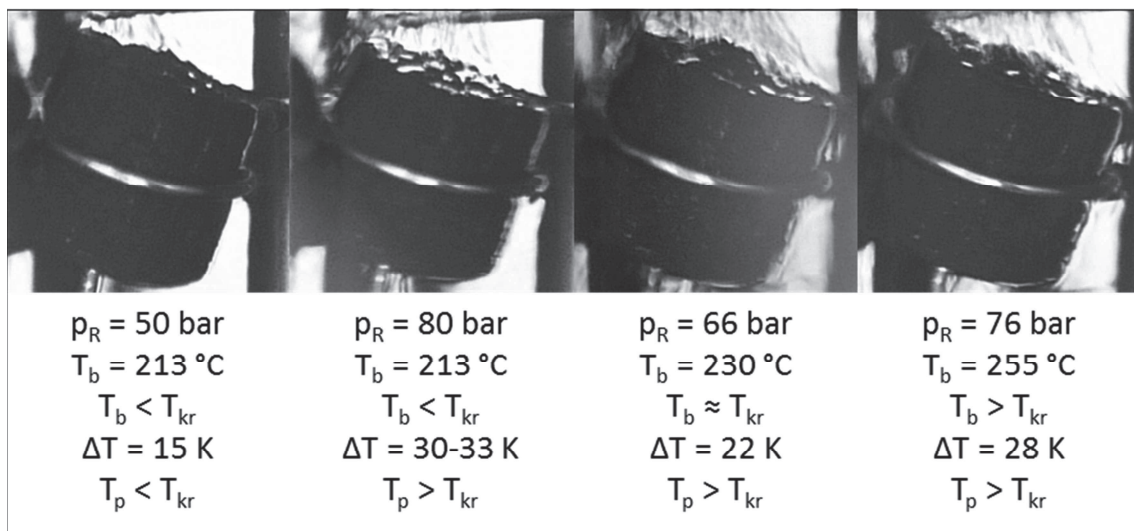
- (i) Im Fall einer Blasenbildung beeinflusst diese die Pellettemperatur, d.h. ohne eine bereits auftretende Blasenbildung wären die gemessenen Temperaturdifferenzen höher.

- (ii) Das Temperaturprofil im Pellet ist nicht stationär und es kommt u.U. zu lokalen Hot Spots - insbesondere im Bereich von Kanten.

Somit könnten theoretisch auch bei Temperaturen unterhalb von 150 °C Oszillationen auftreten (vgl. Abschnitt 5.7).

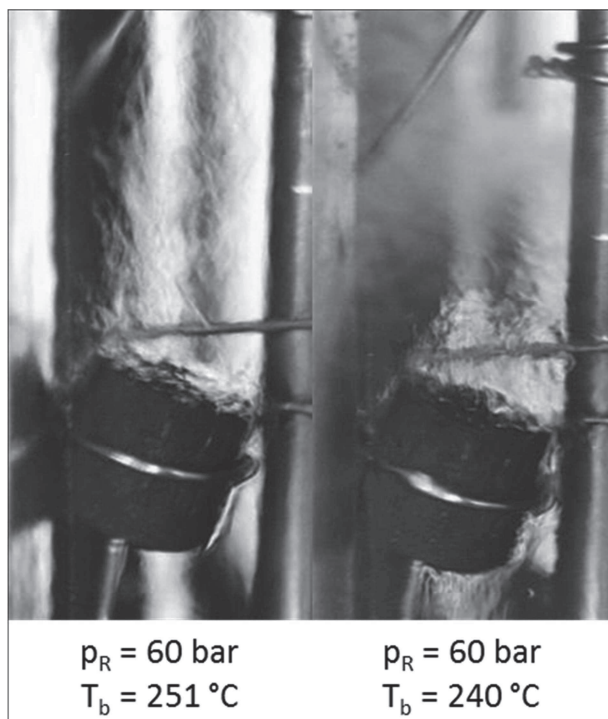
## 5.2 Visuelle Untersuchungen der katalytischen Hexenhydrierung

Zur visuellen Untersuchung einer möglichen Blasenbildung bei der Hexenhydrierung wurde ein für diesen Zweck angefertigter Sichtzellenreaktor verwendet. Es konnten die Oberflächeneffekte auf einem katalytischen Pellet bei Reaktionsbedingungen beobachtet und photographisch festgehalten werden (Bild 5.4 und 5.5). Die Temperatur wurde hierbei über die kritische Temperatur der Flüssigkeit ( $T_{kr} = 230,85 \text{ °C}$ ) hinaus erhöht. Ab einer Bulktemperatur von ca. 210 °C konnten intensive Oberflächeneffekte beobachtet werden; in der Literatur [42] lassen sich Werte ab 190 °C finden.



**Bild 5.4** Visualisierung der Oberflächeneffekte auf einem Katalysator-Pellet (NiSat 200) bei unterschiedlichen Bulktemperaturen und Drücken:  $DZ = 0 \text{ U/min}$ .

In Bild 5.4 sind vier verschiedene Szenarien bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen fotografisch festgehalten. Im linken Bild ist sowohl die Temperatur der Bulkphase als auch die Temperatur des Pellets unterhalb der kritischen Temperatur; hier sind schwache Oberflächeneffekte zu erkennen. Im zweiten Bild liegt die Flüssigkeit in der Bulkphase unterkritisch vor, während im Pelletinneren schon überkritische Zustände vorherrschen; hier treten auf der Oberfläche starke Oszillationen auf. Aufgrund der verschwindend geringen Oberflächenspannung im Bereich der kritischen Temperatur können Gas-Dampf-Blasen sehr leicht entstehen, kollabieren aber auch sehr schnell in der vergleichsweise kalten Bulkphase. Im dargestellten Temperaturbereich entspricht das Verhalten daher nicht der klassischen Vorstellung einer Blasenbildung und erinnert eher an unterkühltes Blasensieden.



**Bild 5.5** Visuelle Darstellung des Übergangs vom überkritischen in den unterkritischen Zustand der Bulkphase.

Die beiden letzten Bilder ( $T_b = 230$  bzw.  $255\text{ °C}$ ) zeigen, dass Oberflächeneffekte sowohl beim Übergang in den überkritischen Zustand der Bulkphase als auch bei deutlich überkritischen Bedingungen immer noch zu sehen sind. Im überkritischen Temperaturbereich ( $T_b = 255\text{ °C}$ ) handelt es sich bei den Beobachtungen allerdings um temperaturbedingte Dichteunterschiede, die erhebliche Turbulenzen verursachen, da eine Blasenbildung nicht möglich ist.

Der Wechsel vom unterkritischen in den überkritischen Zustand kann in vorliegendem System nur sehr schwer beobachtet werden; in umgekehrter Richtung ist dies jedoch möglich. Die Bild 5.5 (rechtes Bild) zeigt die Bulkphase beim

Übergang vom überkritischen in den unterkritischen Zustand. Beim Übergang bilden sich an der entstehenden Phasengrenze nebelartige Schwaden. Unter gegebenen Prozessbedingungen ist der kritische Punkt folglich nur leicht zu höheren Temperaturen ( $T_{kr,exp} = 240\text{ °C}$ ;  $T_{kr,lit} = 230,85\text{ °C}$ ) verschoben<sup>(5)</sup>. Bei  $T_b = 255\text{ °C}$  liegt also mit Sicherheit ein überkritischer Zustand vor.

Auf Grund der physikalischen Gegebenheiten (vergleiche Kapitel 2.3.1) bilden sich mit Sicherheit Gas-Dampf-Blasen in der Nähe des kritischen Punktes. Unter Umständen spielt die Pellettemperatur bei der Blasenbildung eine entscheidende Rolle, und Oszillationseffekte treten verstärkt auf, wenn das Pelletinnere überkritische Temperaturen erreicht hat (Bild 5.4) und somit schon eine Gasphase vorliegt.

Weiterhin wurde ein Pellet mit einer konischen Pore untersucht, um eine etwaige gerichtete Bewegung der Flüssigphase in Richtung größer werdender Porenradien zu demonstrieren; dieser Effekt konnte bei der Hexenhydrierung nicht beobachtet werden. Versuche bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid zeigen jedoch, dass eine gerichtete Bewegung in Richtung größer werdender Porenradien bei der Blasenbildung auftritt.

<sup>(5)</sup> Nach [57] sollte die kritische Temperatur mit steigendem  $H_2$ -Partialdruck sinken.



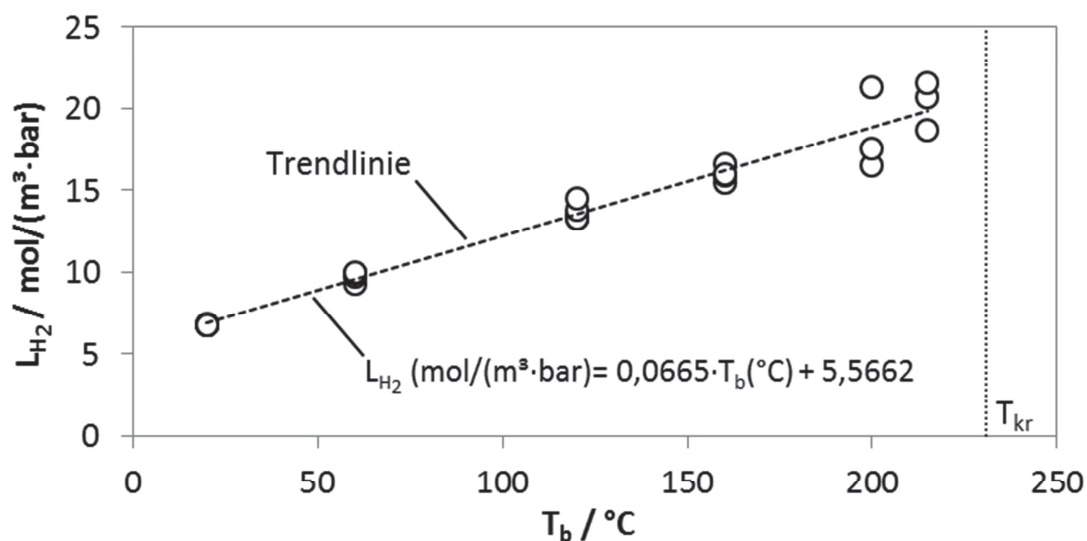
### 5.3 Reaktionstechnische Untersuchungen im Rührkesselreaktor

Der Rührkesselreaktor stellt ein vergleichsweise einfaches System dar, in dem ohne großen Steuer- und Regelaufwand gemessen werden kann. Er ist daher geeignet, um die Wasserstoffkonzentration im flüssigen 1-Hexen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck zu bestimmen und um die intrinsische Kinetik zu untersuchen. Aufgrund der hervorragenden Temperatur-, Druck- und Lösemittelbeständigkeit der verbauten Komponenten können Versuche selbst bei überkritischen Zuständen vorgenommen werden. Die Hydrodynamik der Flüssigphase kann durch eine stufenlose Variation der Rührerdrehzahl beeinflusst werden.

#### 5.3.1 Konzentrationsverhältnisse im unterkritischen Temperaturbereich

Die Wasserstoffkonzentration bzw. die Löslichkeit im flüssigen 1-Hexen wurde entsprechend den Ausführungen in Kapitel 4.5.2 bestimmt. Hierbei wurden Drücke von 10 bis 80 bar bei Temperaturen im Bereich von 22 bis 215 °C eingestellt.

Der Löslichkeitskoeffizient  $L_{H_2}$  ist im untersuchten Bereich unabhängig vom Druck, weist jedoch eine starke lineare Abhängigkeit von der Flüssigkeitstemperatur auf. Die in Bild 5.6 dargestellte Löslichkeit von Wasserstoff in 1-Hexen zeigt, dass die Messungsgenauigkeit mit steigender Temperatur methodisch bedingt etwas zunimmt. Der dargestellte Verlauf ist rein statistisch und nicht auf einen Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks zurückzuführen. Die Löslichkeit des Wasserstoffs lässt sich im Rahmen der Genauigkeit nach Gleichung 5.2 angeben und die  $H_2$ -Konzentration kann entsprechend der Gleichung 4.10 über den Wasserstoffpartialdruck berechnet werden.



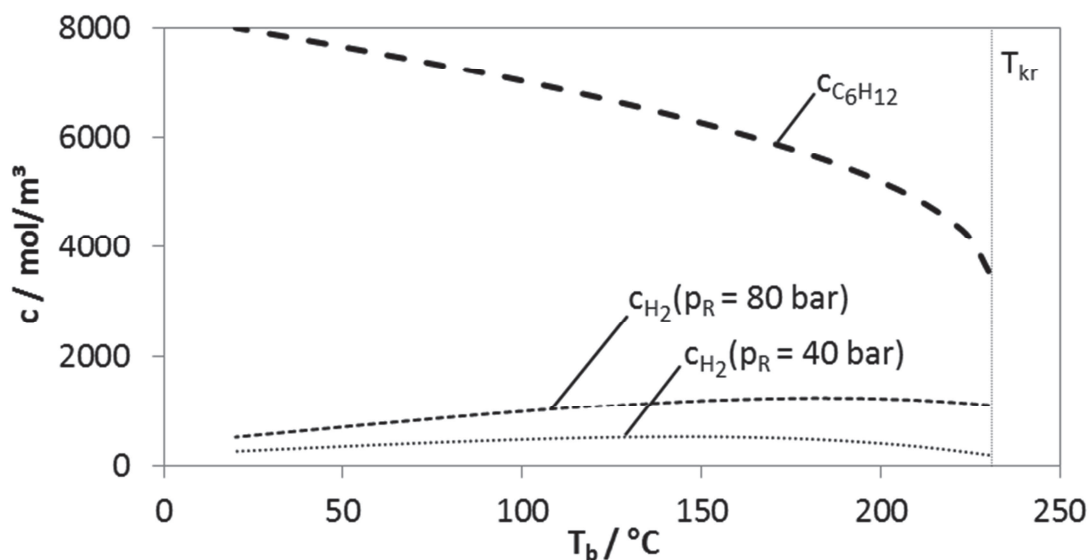
**Bild 5.6** Löslichkeit von Wasserstoff in 1-Hexen in Abhängigkeit von der Fluidtemperatur:  $p_R = 10$  bis 80 bar.

$$L_{H_2} \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{bar}} \right) = 0,0655 \cdot T_b(^{\circ}\text{C}) + 5,5662 \quad (5.2)$$

Die Dichte von flüssigem 1-Hexen ist bis hin zum kritischen Punkt ausreichend genau bekannt [25] und die Hexenkonzentration kann daher nach Gleichung 5.3 [58] in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden:

$$c_{C_6H_{12}} \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right) = \frac{769,25}{0,26809^{(1+(1-T_r(K)))^{0,28571}}} \quad \text{mit} \quad T_r = \frac{T(K)}{T_{kr}(K)} \quad (5.3)$$

Eine exemplarische Gegenüberstellung der Hexenkonzentration und der Wasserstoffkonzentration bei einem Reaktordruck von 40 bzw. 80 bar zeigt, dass die Konzentration des Hexens im gesamten Temperaturbereich deutlich über der Konzentration des Wasserstoffs liegt.



**Bild 5.7** Gegenüberstellung der  $H_2$ -Konzentration mit der Hexenkonzentration bei einem Reaktordruck von 40 bar bzw. von 80 bar.

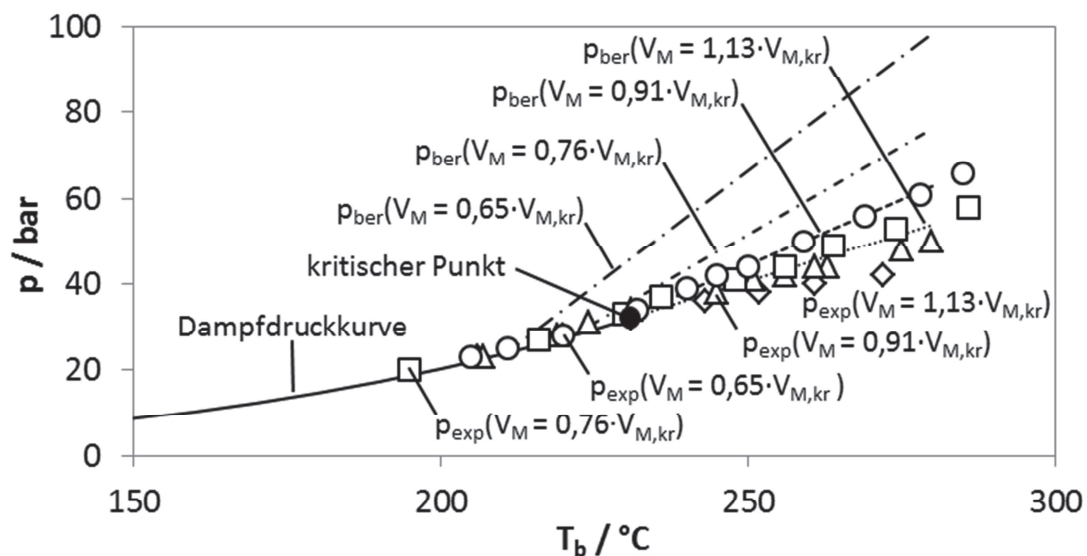
### 5.3.2 Konzentrationsverhältnisse im überkritischen Temperaturbereich

Zunächst wurde der 1-Hexen-Druck im überkritischen Temperaturbereich unter Einsatz unterschiedlicher Füllmengen gemessen und die experimentellen Ergebnisse den theoretischen Werten gegenübergestellt. Die Berechnung erfolgte entsprechend den Ausführungen in Kapitel 4.5.3 unter Verwendung der in Tabelle 5.2 angegebenen Konstanten.

**Tabelle 5.2** Konstanten zur Berechnung des Hexendrucks nach Peng & Robinson.

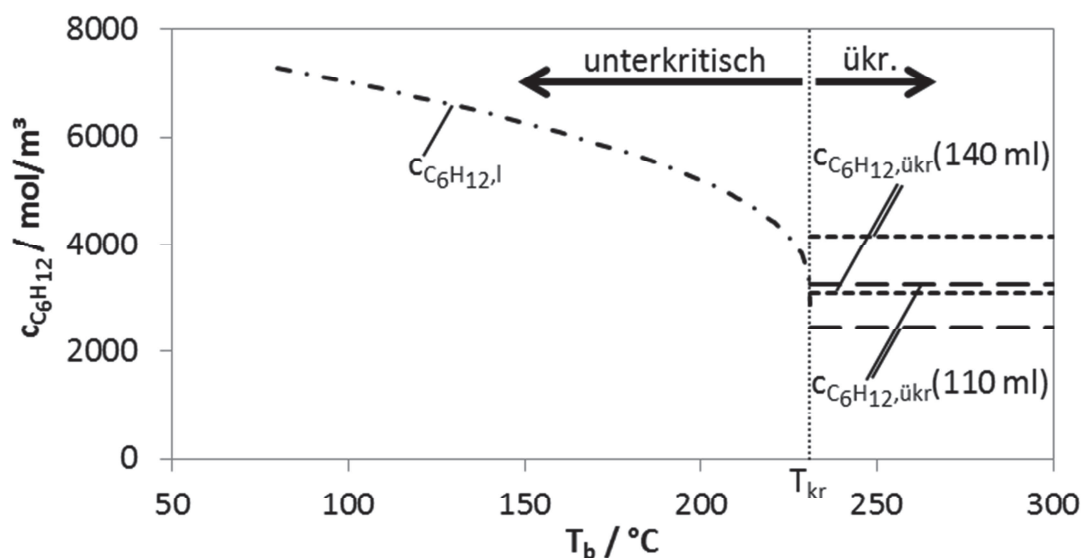
Bezeichnung	Symbol	Wert
Kritischer Druck / [bar]	$p_{kr}$	32,1 [59]
Kritische Temperatur / [K]	$T_{kr}$	504 [59]
Kritisches molares Volumen / [l/mol]	$V_{M,kr}$	0,355 [59]
Azentrischer Faktor	$\omega$	0,285 [60]
Kovolumen / [l/mol]	$b$	0,1016

Wie Bild 5.8<sup>(6)</sup> zeigt, spielt die Füllmenge schon rein rechnerisch eine entscheidende Rolle. Weiterhin weichen die Berechnung und die Messung für alle Isochoeren deutlich voneinander ab. Sollte diese Abweichung durch die Kondensation von Hexen in kälteren Reaktorbauteilen wie Ventilen, Rohren oder der Magnetkupplung für das Rührwerk bedingt sein, so muss die Konzentration des im Reaktionsraum verbleibenden Hexens über die Peng-Robinson-Gleichung zurückgerechnet werden. Stellt man hingegen den theoretischen Ansatz in Frage, so errechnet sich die Hexenkonzentration aus der molaren Füllmenge und dem Reaktorvolumen.

**Bild 5.8** Gegenüberstellung der Berechnungen des Reaktordrucks nach Peng & Robinson und den entsprechenden Messungen für vier unterschiedliche Isochoeren.

<sup>(6)</sup> Sowohl in Bild 5.8 als auch in allen weiteren Ausführungen bezeichnet  $V_M$  das molare Volumen unter der Annahme, dass keine Kondensation stattfindet und sich die eingefüllte Stoffmenge an Hexen ausschließlich im Reaktorvolumen  $V_R$  befindet.

Bild 5.9 zeigt die Konzentrationsverhältnisse des Hexens für versuchsrelevante Füllvolumina ( $V_{NTP}$ )<sup>(7)</sup> von 110 ml und 140 ml. Etwaige Kondensationseffekte wirken sich, wie nachfolgend dargestellt, deutlich auf die Hexenkonzentration aus. Bei geringen Füllmengen kommt es zu einer Abweichung von rund 800 mol/m<sup>3</sup> und bei großen Füllmengen kann ein Wert von rund 1000 mol/m<sup>3</sup> erreicht werden. Es bleibt dennoch festzuhalten, dass Hexen auch unter Berücksichtigung einer möglichen Kondensation im deutlichen Überschuss im Vergleich zum Wasserstoff vorliegt; dies gilt insbesondere bei sehr hohen Temperaturen. Hinsichtlich der H<sub>2</sub>-Konzentration spielt es keine Rolle, welcher der beiden Ansätze zur Beschreibung der Hexenkonzentration verfolgt wird, solange die gemessenen Hexen-Drücke zur Berechnung verwendet werden. Da der Gesamtdruck des Systems über die Versuchsdauer konstant gehalten wird und bei überkritischen Temperaturen der Hexenpartialdruck während des Versuchs aufgrund der Probenentnahme sinkt, steigt infolgedessen der H<sub>2</sub>-Partialdruck und somit die H<sub>2</sub>-Konzentration an.



**Bild 5.9** Exemplarische Darstellung der Hexen-Konzentration im unter- und überkritischen Temperaturbereich mit und ohne Annahme einer Kondensation für Füllvolumina ( $V_{NTP}$ ) von 110 ml bzw. 140 ml. Die jeweilige obere Grenze entspricht hierbei der Konzentration ohne Kondensation und die untere Grenze der Konzentration eines zweiphasigen Systems, bei dem sowohl eine kondensierte Flüssigphase als auch eine überkritische Phase vorliegt.

Um den füllmengenabhängigen Hexenpartialdruck zu berechnen, werden experimentell ermittelte Regressionsgeraden (Tabelle 5.3) zur Bestimmung der durch die Probenentnahme veränderlichen H<sub>2</sub>-Konzentration verwendet. Die Regressionsgeraden

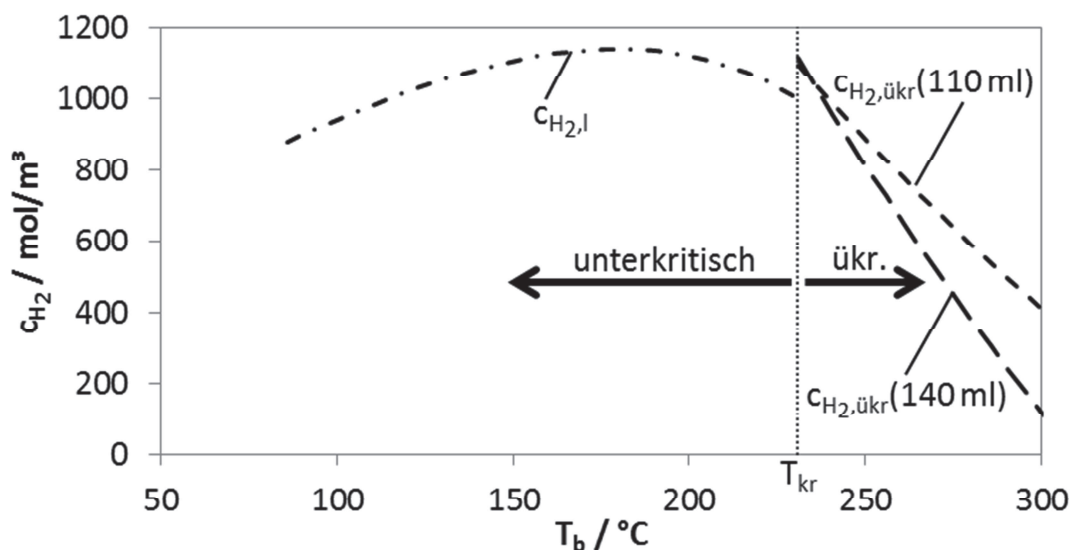
<sup>(7)</sup> Die bei den Versuchen verwendete maximale Füllmenge liegt bei 140 ml und die minimale, während eines Versuchs erreichte Füllmenge, beträgt 110 ml. NTP weist auf einen Druck von 1 bar und eine Temperatur von 25 °C hin.

ergeben sich aus den in Bild 5.8 dargestellten Messpunkten für die jeweiligen Füllmengen und in Abhängigkeit von der Temperatur.

**Tabelle 5.3** Regressionsgeraden im untersuchten Druck- bzw. Füllmengenbereich zur Berechnung des Reaktordrucks bzw. der hieraus resultierenden Konzentrationsverhältnisse.

Füllvolumen (25°C) / [ml]	$V_M = V_R/n_{\text{Hexen}}$ / [l/mol]	$V_M / V_{kr}$	Regressionsgerade
80	0,402	1,13	$p_R = 0,241 \frac{\text{bar}}{\text{K}} \cdot T - 88,9 \text{ bar}$
100	0,322	0,91	$p_R = 0,325 \frac{\text{bar}}{\text{K}} \cdot T - 129,6 \text{ bar}$
120	0,268	0,76	$p_R = 0,4408 \frac{\text{bar}}{\text{K}} \cdot T - 188,4 \text{ bar}$
140	0,230	0,65	$p_R = 0,596 \frac{\text{bar}}{\text{K}} \cdot T - 267,2 \text{ bar}$

In Bild 5.10 ist exemplarisch die Konzentration des Wasserstoffs für einen Gesamtdruck von 80 bar und versuchsrelevante Füllvolumina ( $V_{\text{NTP}}$ ) von 110 ml und 140 ml dargestellt. Erwartungsgemäß sinkt die Wasserstoffkonzentration mit steigender Temperatur im überkritischen Bereich deutlich ab und auch der Einfluss der Füllmenge nimmt hierbei zu. Direkt am kritischen Punkt ( $T_{kr}$ ) weisen die Konzentrationskurven eine geringe Unstetigkeit auf. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Löslichkeit bei Temperaturen oberhalb von 215 °C (215 °C ist die obere Temperaturgrenze, bei der die Löslichkeit ermittelt wurde) möglicherweise deutlich zunimmt und vom linearen Verlauf abweicht; oder die Annahme, dass sich der Wasserstoff wie ein ideales Gas verhält und in einfacher Weise über den Partialdruck berechnet werden kann, trifft in der Nähe des kritischen Punktes nicht exakt zu. Dennoch lassen sich die Konzentrationsverhältnisse in zufriedenstellender Weise über die vorliegenden Ansätze und im Rahmen der geforderten Genauigkeit darstellen.



**Bild 5.10** Exemplarische Darstellung der  $H_2$ -Konzentration im unter- und überkritischen Temperaturbereich für  $p_R = 80$  bar und Füllvolumina ( $V_{NTP}$ ) von 110 ml bzw. 140 ml.

### 5.3.3 Bestimmung der intrinsischen Kinetik der Hexenhydrierung

Zur Bestimmung der intrinsischen Kinetik wurden katalytische Pellets gemahlen und zwei Fraktionen unterschiedlicher Partikeldurchmesser ( $35 \mu\text{m} < d_p < 63 \mu\text{m}$ ;  $63 \mu\text{m} < d_p < 125 \mu\text{m}$ ) untersucht. Für beide Fraktionen wurde die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Umströmungsgeschwindigkeiten unter ansonsten gleichen Bedingungen gemessen. Die Reaktion unterliegt folglich weder einer externen noch einer internen Stofftransportlimitierung.

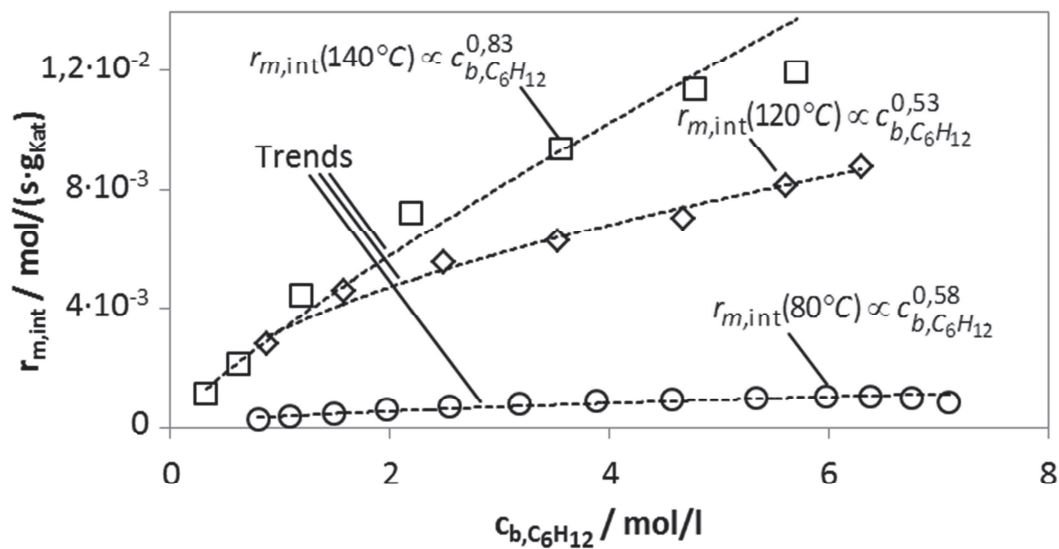
Die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit wurde in einem Temperaturbereich von  $80^\circ\text{C}$  bis  $140^\circ\text{C}$  ermittelt. Zur Bestimmung der jeweiligen Ordnung wurde sowohl die Hexen- als auch die Wasserstoffkonzentration variiert. Bei allen Versuchen wurde hierbei nahezu Vollumsatz erreicht; beim Einsatz von ca. 0,05 g Katalysatorpulver und Bulktemperaturen von  $140^\circ\text{C}$  war dies schon nach kürzester Zeit der Fall. Dies zeigt, dass eine Limitierung des gasseitigen Stofftransportes im Fall der deutlich langsameren effektiven Reaktionsgeschwindigkeit ausgeschlossen werden kann.

Eine ausführliche Diskussion findet sich in der Arbeit von Seidel und Rausch [14]. Die intrinsische Kinetik kann demnach nach Gleichung 5.4 angegeben werden:

$$r_{m,int} = c_{C_6H_{12}}^{0,65} \cdot c_{H_2}^{0,58} \cdot 2366 \frac{l^{1,23}}{mol^{0,23} \cdot s \cdot g_{Kat}} \cdot e^{\frac{-43,9 \text{ kJ/mol}}{RT}} \quad (5.4)$$

Die Aktivierungsenergie von  $43,9 \text{ kJ/mol}$  liegt nach Cornyls [61] in einem realistischen Bereich – hier werden Werte zwischen  $40$  und  $42 \text{ kJ/mol}$  für Hydrierreaktionen ange-

geben. Dennoch entsprechen die experimentell bestimmten Konstanten wie die Ordnung bzgl. Hexen und Wasserstoff bzw. der Häufigkeitsfaktor und die Aktivierungsenergie gemittelten Werten. Exemplarisch ist in Bild 5.11 die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Hexenkonzentration für drei unterschiedliche Messreihen dargestellt. Rein statistisch treten bei der Ordnung bzgl. Hexen Abweichungen vom Durchschnittswert ( $m = 0,65$ ) auf.

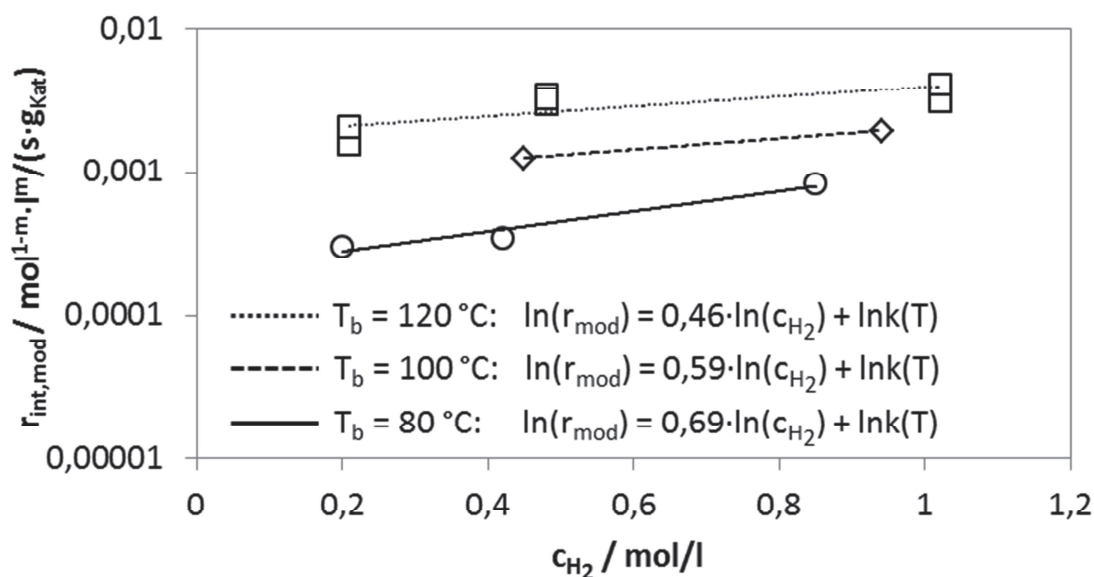


**Bild 5.11** Abhängigkeit der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit; ausgewählte Messreihen:  $p_R = 40 \text{ bar}$ ;  $c_{H_2}(140^\circ\text{C}) = 0,49 \text{ mol/l}$ ;  $c_{H_2}(120^\circ\text{C}) = 0,48 \text{ mol/l}$ ;  $c_{H_2}(80^\circ\text{C}) = 0,42 \text{ mol/l}$ .

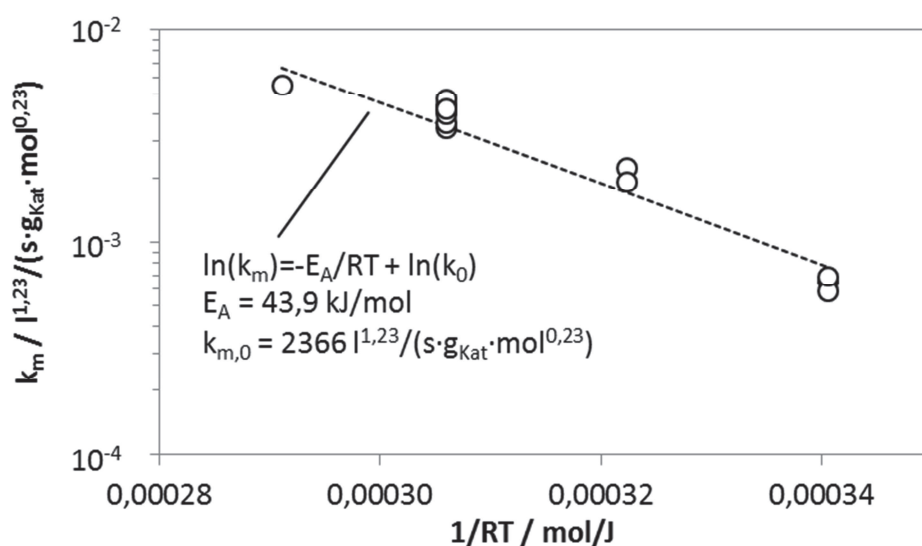
Die Ordnung bzgl. Wasserstoff weist ebenfalls Abweichungen vom Durchschnittswert ( $n = 0,58$ ) auf. Dieses Verhalten ist in Bild 5.12 gezeigt. Hier ist die modifizierte Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Gleichung 4.25) in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration aufgetragen.

Mit Kenntnis beider Ordnungen kann ein Arrhenius-Diagramm (Bild 5.13) erstellt werden und die Aktivierungsenergie  $E_A$  hierbei aus der Steigung der Geraden und der Häufigkeitsfaktor  $k_m$  aus dem y-Achsenabschnitt bestimmt werden.





**Bild 5.12** Bestimmung der Ordnung bzgl. Wasserstoff über die modifizierte intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit:  $T_b = 80\text{ °C}$ ;  $T_b = 100\text{ °C}$ ;  $T_b = 120\text{ °C}$ .

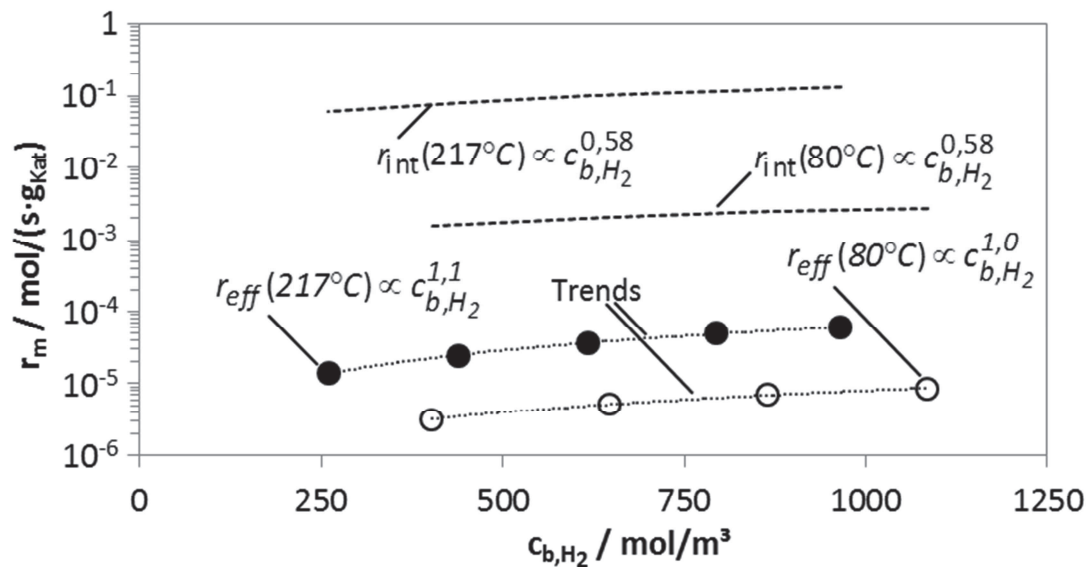


**Bild 5.13** Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  und dem Häufigkeitsfaktor  $k_{m,0}$ :  $T_b = 80$  bis  $140\text{ °C}$ .

### 5.3.4 Charakteristika der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit

Die Gegenüberstellung der berechneten intrinsischen und der gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit - beim Einsatz eines 6x6 mm großen Pellets - zeigt, dass bereits bei  $80\text{ °C}$  ausgeprägte Stofftransporteffekte dominieren, da die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit mehr als zwei Größenordnungen über der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit liegt. Bei Temperaturen um  $217\text{ °C}$  können Unterschiede von mehr als drei Größenordnungen beobachtet werden. Exemplarisch sind in Bild 5.14 die gemessene effektive und die berechnete intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der  $\text{H}_2$ -Konzentration und der Bulktemperatur dargestellt. Auffällig

ist hierbei, dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit schon bei Bulktemperaturen von 80 °C eine Ordnung von eins bzgl. der H<sub>2</sub>-Konzentration aufweist. Ein Vergleich mit Gleichung 2.17 zeigt, dass dieses Verhalten aus klassischer Sicht einer Limitierung durch den äußeren Stofftransport entspricht. Dies würde bedeuten, dass die Konzentration der limitierenden Komponente schon an der Oberfläche des Pellets praktisch auf null abfällt. In Übereinstimmung mit den klassischen Ansätzen ist auch bei höheren Temperaturen von 217 °C eine Ordnung von ungefähr eins zu beobachten.

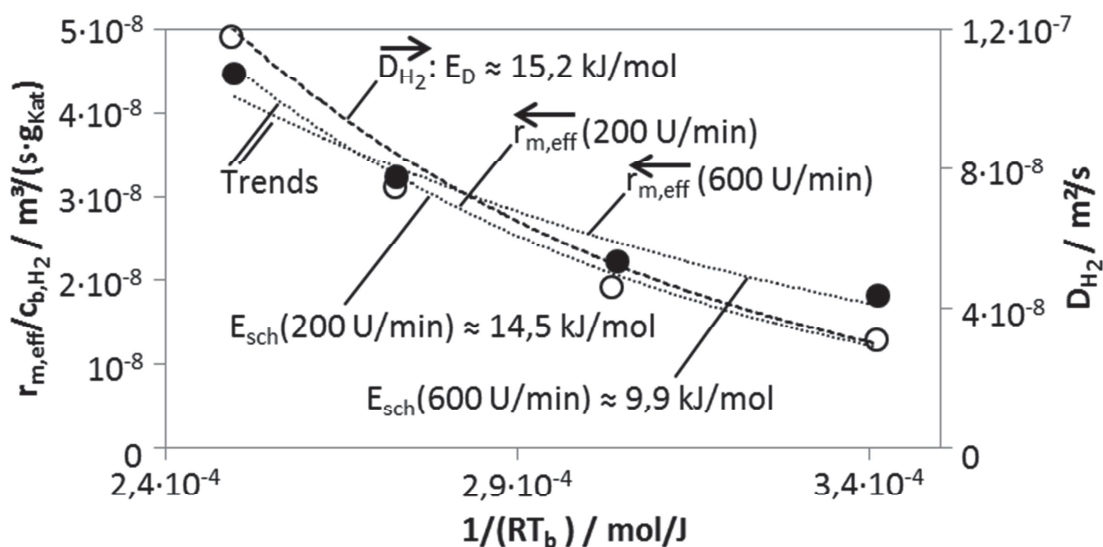


**Bild 5.14** Berechnete intrinsische ( $r_{int}$ ) und im Rührkessel gemessenen effektive Reaktionsgeschwindigkeit ( $r_{eff}$ ) für hohe und niedrige Temperaturen der Flüssigphase; der Gesamtdruck und somit die Wasserstoffkonzentration wurden variiert:  $T_b = 80^\circ C$ :  $p_R = 40$  bis  $100$  bar;  $DZ = 200$  U/min;  $c_{b,C_6H_{12}} \approx 6512$  mol/m<sup>3</sup>;  $T_b = 217^\circ C$ :  $p_R = 40$  bis  $80$  bar;  $DZ = 200$  U/min;  $c_{b,C_6H_{12}} \approx 4161$  mol/m<sup>3</sup>.

Für den Fall einer dominierenden externen Limitierung müsste nach den Ausführungen in Kapitel 2.1.2.2 die effektive Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf die Wasserstoffkonzentration in der Bulkphase, eine scheinbare Aktivierungsenergie aufweisen, die im Bereich der formalen Diffusionsenergie ( $E_D$ ) bzw. darunter liegt. Dies ist in einigem Abstand vom kritischen Punkt der Fall. In Bild 5.15 ist dieser Zusammenhang für einen Temperaturbereich von 80 °C bis 210 °C dargestellt.

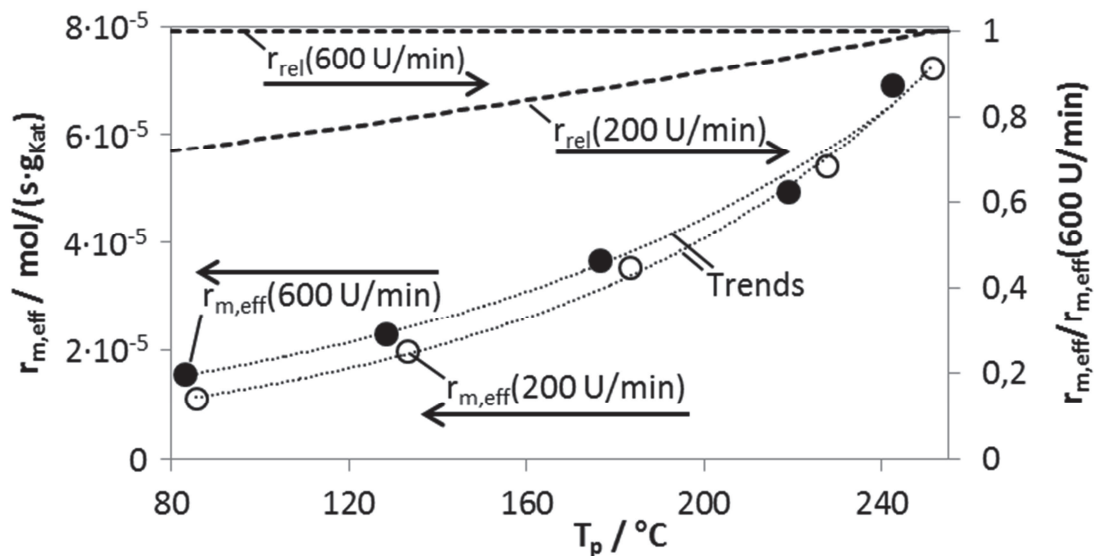
Es fällt jedoch auf, dass die Auswirkung der Rührerdrehzahl mit steigender Temperatur sinkt und ab etwa 170 °C kein Einfluss mehr vorhanden ist. Da die Diffusionskoeffizienten und somit der Stofftransport wesentlich geringer mit der Temperatur ansteigen als die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit, müsste aus klassischer Sicht ein Einfluss der Rührerdrehzahl aber verstärkt auftreten. Hier zeigen sich erste Anzeichen einer Blasenbildung. Bei einer Bulktemperatur von ca. 209 °C übertrifft die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei 200 U/min diejenige bei 600 U/min unter ansonsten

gleichen Bedingungen. Unter Umständen hat die Pellettemperatur, die im Fall von 200 U/min deutlich oberhalb von der bei 600 U/min liegt (vgl. Bild 5.20), einen wesentlichen Einfluss.



**Bild 5.15** Gegenüberstellung des molekularen Diffusionskoeffizienten und der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Drehzahl:  $p_R = 80$  bar;  $DZ = 200$  U/min und  $600$  U/min;  $T_b = 80$  °C bis  $209$  °C;  $c_{b,H_2} = 851$  mol/ $m^3$  bis  $1135$  mol/ $m^3$ ;  $c_{b,C_6H_{12}} = 3886$  mol/ $m^3$  bis  $6629$  mol/ $m^3$ .

In Bild 5.16 ist daher die effektive Reaktionsgeschwindigkeit über der Pellettemperatur aufgetragen. Hierbei wurden nur Messpunkte verwendet, bei denen die Temperatur der Bulkphase noch unterhalb der kritischen Temperatur von  $230,85$  °C liegt. Es wird hierbei deutlich, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Drehzahlen mit steigender Temperatur angleichen und sich die Pellettemperatur im nahkritischen Bereich entscheidend auswirkt. Weiterhin wird in Bild 5.16 eine relative Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_{rel}$  gewählt. Bei der relativen Darstellung werden sowohl die Reaktionsgeschwindigkeiten bei  $200$  U/min als auch die bei  $600$  U/min auf die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Drehzahl von  $600$  U/min bezogen (im Fall der hohen Drehzahl ergibt sich somit immer der Wert eins). Die Auftragung der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen von ca.  $80$  °C und geringen Drehzahlen rund  $30$  % niedriger ist als bei hohen Drehzahlen; bei nahkritischen Temperaturen der Bulkphase zeigt die Umströmung hingegen keinen Einfluss mehr. Eine mögliche Blasenbildung sollte sich in diesem Temperaturbereich auch deutlich auf den Wärmetransport auswirken.



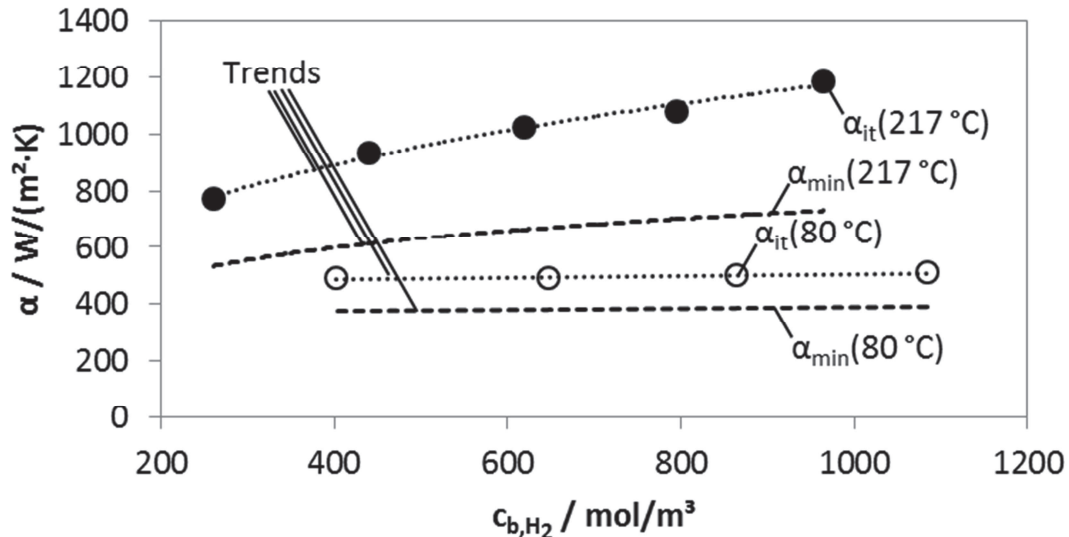
**Bild 5.16** Effektive gemessene und relative Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Pellettemperatur und der Drehzahl:  $p_R = 80 \text{ bar}$ ;  $DZ = 200 \text{ U/min}$  und  $600 \text{ U/min}$ ;  $T_b = 79 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $229 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $c_{b,H_2} = 851 \text{ mol/m}^3$  bis  $1135 \text{ mol/m}^3$ ;  $c_{b,C_6H_{12}} = 3886 \text{ mol/m}^3$  bis  $6629 \text{ mol/m}^3$ .

Tatsächlich zeigt die Analyse des Wärmetransportes der in Bild 5.14 dargestellten Versuche, dass der Wärmeübergangskoeffizient bei hohen Temperaturen von der Wasserstoffkonzentration bzw. von der Wärmestromdichte abhängt. Dieses Verhalten wird ebenfalls bei klassischen Prozessen im Bereich des Blasensiedens beobachtet. Bei niedrigen Temperaturen ist der Wärmeübergangskoeffizient hingegen unabhängig von der Wasserstoffkonzentration (Bild 5.17).

Sowohl für die hohen als auch für die niedrigen Temperaturen wurde vorausgesetzt, dass der Wasserstoffpartialdruck keinen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Flüssigphase ausübt und die Umströmungsbedingungen bei gleichbleibender Bulktemperatur daher im ganzen Konzentrationsbereich konstant sind. In Bild 5.17 werden sowohl der iterativ bestimmte als auch der minimale Wärmeübergangskoeffizient dargestellt. Der minimale Wärmeübergang ergibt sich aus der Annahme, dass im Pellet kein Temperaturgradient besteht und die gemessene Temperaturdifferenz dem Temperaturunterschied in der äußeren Grenzschicht entspricht. Zur Bestimmung der iterativen Werte wurde die Analogie von Wärme- und Stofftransport vorausgesetzt, und die sich ergebende Überhitzung des Pellets wurde berücksichtigt. Das iterative Vorgehen ist in Abschnitt 4.4.1 für die Nusselt-Zahl beschrieben und kann in analoger Weise für den Wärmeübergangskoeffizienten verwendet werden.

Abgesehen vom charakteristischen Verlauf der dargestellten Wärmeübergangskoeffizienten (Bild 5.17) ergeben sich bei hohen Temperaturen deutlich größere Werte als bei niedrigen. Bei geringen Konzentrationen kann ein Faktor 1,6 und bei hohen Kon-

zentrationen ein Faktor 2,4 angegeben werden. Die physikalischen Stoffeigenschaften wie die Wärmeleitfähigkeit der fluiden Phase sind hierbei nicht berücksichtigt. Eine detaillierte Analyse des Wärmeübergangs wird im Zuge der Ringspaltversuche in Kapitel 5.4 vorgenommen.



**Bild 5.17** Minimaler und iterativ (vgl. Bild 4.5) bestimmter Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit von der  $H_2$ -Konzentration für hohe und niedrige Temperaturen:  $T_b = 80^\circ\text{C}$ :  $p_R = 40$  bis  $100$  bar;  $DZ = 200$  U/min;  $c_{b,C_6H_{12}} \approx 6512$  mol/m<sup>3</sup>;  $T_b = 217^\circ\text{C}$ :  $p_R = 40$  bis  $80$  bar;  $DZ = 200$  U/min;  $c_{b,C_6H_{12}} \approx 4161$  mol/m<sup>3</sup>.

### 5.3.5 Untersuchungen zum Reaktionsverhalten beim Übergang in den überkritischen Zustand

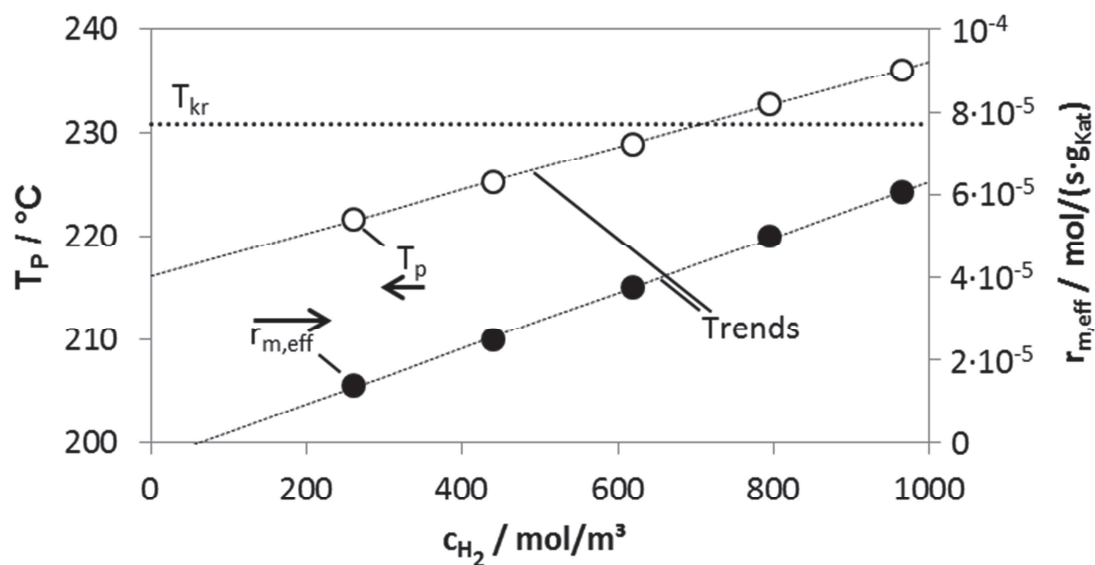
Die in Kapitel 5.2 dargestellten visuellen Untersuchungen haben gezeigt, dass Oberflächeneffekte insbesondere dann auftreten, wenn sich die Pellettemperatur der kritischen Temperatur annähert. Auch die oben aufgeführten Rührkesselversuche bis zu einer Temperatur von rund  $210^\circ\text{C}$  lassen den Schluss zu, dass gerade im Bereich hoher Temperaturen die Pellettemperatur einen bedeutenden Einfluss hat. Die theoretischen Überlegungen zeigen ebenfalls, dass es im Bereich der kritischen Temperatur zu einer intensiven Gas-Dampf-Blasenbildung kommt, da die Oberflächenspannung hier bis auf null absinkt. Gegebenenfalls wirkt sich in diesem Temperaturbereich die Blasenbildung auf den Stofftransportprozess aus.

Nachfolgend vorgestellte Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur sind in zwei Bereiche einzuordnen: Zum einen ist der Übergang vom unterkritischen in den überkritischen Temperaturbereich der Flüssigphase im Inneren des Pellets von Interesse und zum anderen könnte der nahkritische Zustand der Bulkphase einen bedeutenden Einfluss auf die Blasendynamik ausüben, da hierbei die sich bildenden Blasen später kollabieren als bei niedrigeren Bulktemperaturen (auf Grund der deutlich geringeren

Temperatur in der Flüssigphase und der deutlich höheren Oberflächenspannung im Vergleich zum Blasenbildungsort im Inneren der Katalysatorpore).

### 5.3.5.1 Überkritische Temperaturen im Inneren des katalytischen Pellets

Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur können im Inneren des Pellets über die Einstellung der entsprechenden Drehzahl, der  $H_2$ -Konzentration und der Bulktemperatur erzeugt werden. In Bild 5.18 sind die Pellettemperatur und die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Bulktemperatur von ca. 217 °C aufgetragen. Die kritische Temperatur im Inneren des Pellets wird im vorliegenden Fall durch eine Erhöhung der  $H_2$ -Konzentration erreicht.



**Bild 5.18** Pellettemperatur und effektive Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration beim Übergang zu überkritischen Temperaturen ( $T_{kr} = 230,85 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) im Pellet:  $p_R = 40 \text{ bis } 80 \text{ bar}$ ;  $T_b \approx 217 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $DZ = 200 \text{ U/min}$ ;  $c_{b,C_6H_{12}} = 4161 \text{ mol/m}^3$ .

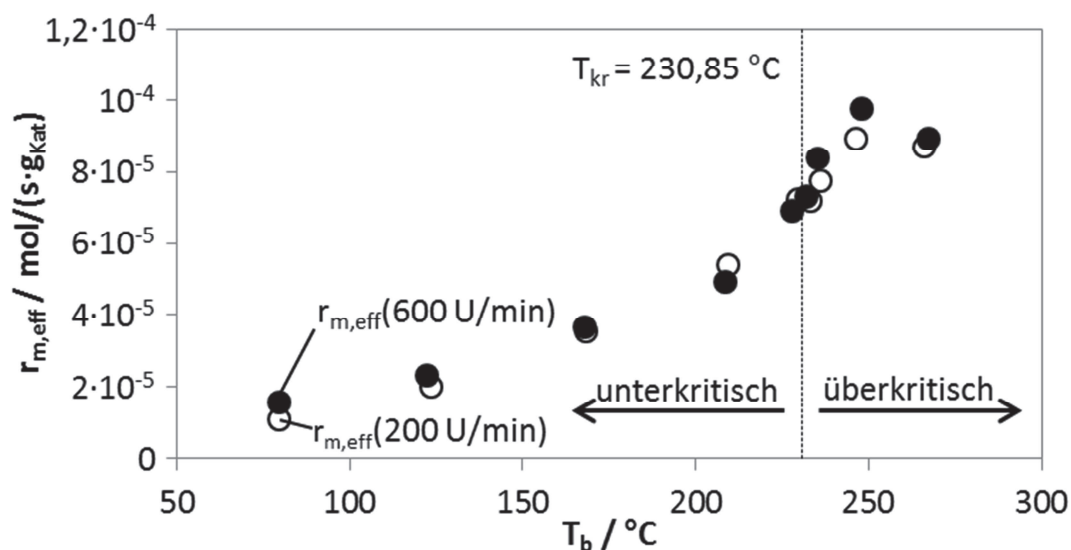
Der Wechsel vom unterkritischen in den überkritischen Zustand im Inneren des Pellets ruft weder eine Änderung im Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit noch im Verlauf der Pellettemperatur hervor. Es ist anzumerken, dass bei einer Bulktemperatur von 217 °C im gesamten dargestellten Temperaturbereich Oszillationen an der Pelletoberfläche auftreten. Versuche, bei denen die Bulktemperatur deutlich unterhalb der kritischen Temperatur liegt, die Pellettemperatur hingegen darüber, wurden lediglich durch eine zusätzliche Beheizung realisiert. Dennoch konnte auch hier kein Effekt demonstriert werden (vergleiche Kapitel 5.8.1).



### 5.3.5.2 Überkritische Temperaturen in der Bulkphase

Entsprechend der Oszillationstheorie wird der Stofftransport und somit die effektive Reaktionsgeschwindigkeit durch die Gas-Dampf-Blasenbildung deutlich erhöht. Da die Blasenbildung bis hin zum kritischen Punkt immer leichter/intensiver erfolgt, sollte die Reaktionsrate mit steigender Temperatur deutlich ansteigen. Nach Erreichen der kritischen Temperatur der Bulkphase liegt ein einphasiges Fluid im Reaktor vor; eine Blasenbildung ist somit nicht mehr möglich. Beim Übergang in den überkritischen Bereich wird folglich eine Änderung im Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit erwartet.

In Bild 5.19 ist die effektive Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Bulktemperatur und der Rührerdrehzahl dargestellt. Ein Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt nicht direkt nach dem kritischen Punkt bei 230,85 °C, sondern erst deutlich später, d.h. bei Temperaturen oberhalb von 248 °C. Die visuellen Untersuchungen haben gezeigt (vgl. Bild 5.5), dass sich der kritische Punkt unter Prozessbedingungen u.U. zu höheren Temperaturen verschiebt - visuell wurde eine kritische Temperatur von ca. 240 °C ermittelt. Es scheint allerdings wahrscheinlicher, dass im überkritischen Temperaturbereich der Rückgang der  $H_2$ -Konzentration mit steigender Temperatur für diesen Effekt verantwortlich ist.

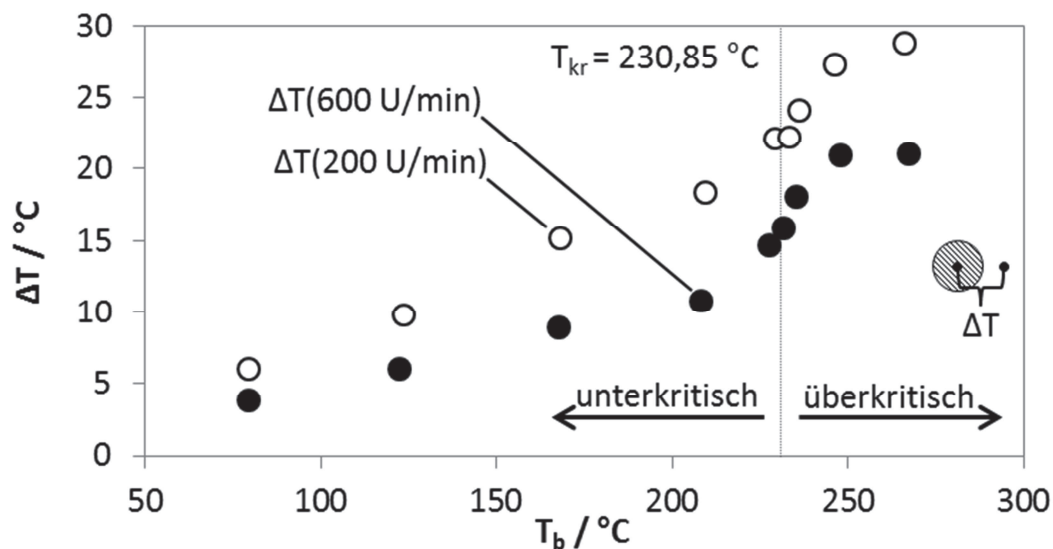


**Bild 5.19** Effektive Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang in den überkritischen Temperaturbereich der Bulkphase in Abhängigkeit von der Temperatur und der Drehzahl:  $DZ = 200$  und  $600 \text{ U/min}$ ;  $p_R = 80 \text{ bar}$ .

In Bild 5.20 sind die gemessenen Temperaturdifferenzen, entsprechend den obigen Reaktionsgeschwindigkeiten (Bild 5.19), dargestellt. Auch hier ist wiederum keine Unstetigkeit im Bereich der kritischen Temperatur zu erkennen. Auffällig ist jedoch, dass bei gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten (vgl. mit Bild 5.19) unterschiedliche



Temperaturdifferenzen gemessen werden; die Temperaturdifferenz ist bei 600 U/min stets niedriger als bei 200 U/min.



**Bild 5.20** Gemessene Temperaturdifferenz zwischen Pelletzentrum und Bulkphase bei 200 und 600 U/min in Abhängigkeit von der Bulktemperatur:  $p_R = 80 \text{ bar}$ .

Dies zeigt einerseits, dass sich die Umströmungsgeschwindigkeit im gesamten untersuchten Temperaturbereich durch die Variation der Drehzahl ändert und identische Reaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlicher Drehzahl nicht lediglich durch eine nachlassende Rührwirkung bspw. aufgrund der geringer werdenden Dichte oder Viskosität der Flüssigkeit herrühren; andererseits scheint die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Stofftransport nicht im gesamten Temperaturbereich mit dem Wärmetransport analog zu verlaufen. Die Annahme einer Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport muss daher schon bei diesen einfachen Experimenten in Frage gestellt werden. Unter Umständen spielt hier das Abreißverhalten der entstehenden Gas-Dampf-Blasen eine entscheidende Rolle. Bei hohen Umströmungsgeschwindigkeiten sollten die Blasen schneller, d.h. bei einem kleineren Durchmesser, abreißen und in der kälteren Flüssigphase wieder kondensieren. An der gleichen Keimstelle kann somit häufiger eine Blase entstehen, die im Zuge ihrer Bildung und ihres Wachstums dem katalytischen Pellet Wärme in Form der Verdampfungsenthalpie entzieht. Die durch entsprechende Turbulenzen verursachte Stofftransporterhöhung ist hingegen in beiden Fällen - für 200 U/min und 600 U/min - so hoch, dass die Oberflächenkonzentration nahezu identisch ist und kaum ein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit gemessen werden kann. Dieser Ansatz erklärt allerdings nicht das Messergebnis bei einer Temperatur von ca. 265 °C. Auch hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Näherung gleich groß, ein Temperaturunterschied ist jedoch klar vorhanden. U.U. ändern sich die physikalischen Fluideigenschaften im überkritischen

Temperaturbereich deutlich mit dem temperaturbedingten Absinken des gesamten molaren Volumens der Mischung aus Wasserstoff und Hexen (vgl. Bild 5.10 und Bild 5.9).

## **5.4 Reaktionstechnische Untersuchungen im Ringspaltreaktor**

Im Ringspaltsystem wurden sowohl das Kupferpellet als auch das katalytische Pellet untersucht. Das inerte Cu-System dient hierbei als Referenz für die katalytischen Messungen und kann unter bestimmten Versuchsbedingungen weiterhin zur Gegenüberstellung mit empirischen Korrelationen zur Berechnung des Wärmetransports herangezogen werden.

### **5.4.1 Externer Wärmetransport am Kupferpellet**

Wie schon im Abschnitt 5.3 gezeigt, müssen bei der Untersuchung des Wärmeübergangs die Bereiche für niedrige Temperaturen und nahkritische Temperaturen unterschieden werden. Schon aufgrund der theoretischen Kriterien zur Blasenbildung ist bei niedrigen Fluidtemperaturen erst bei einer vergleichsweise hohen Überhitzung des Cu-Pellets mit einer Dampf-Blasenbildung zu rechnen, wohingegen im nahkritischen Temperaturbereich u.U. schon geringste Überhitzungen ausreichen, um ein Blasensieden zu bewirken.

Um die Gültigkeit der oben vorgestellten Korrelationen (vgl. Abschnitt 2.1.3.2) zur Berechnung des externen Wärmetransportes zu verifizieren, muss eine Blasenunterdrückung, entsprechend der in Kapitel 4.4.2 vorgestellten Methodik, gewährleistet sein. Nur so ist es möglich, in weiteren Experimenten und unter Versuchsbedingungen, die eine Blasenbildung erlauben, den Einfluss des Siedeprozesses auf den Wärmeübergang klar herauszuarbeiten und zu quantifizieren.

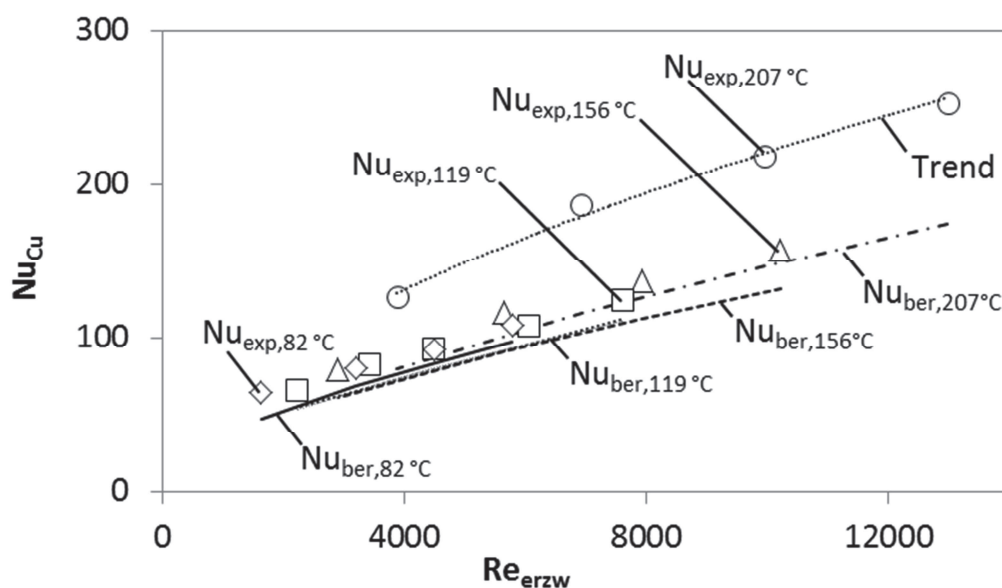
Weiterhin wurde der Einfluss eines inerten Gases, in diesem Fall von Stickstoff, auf die Blasenbildung bzw. auf den Wärmetransport analysiert, zum einen als Referenz für die katalytischen Experimente, da die physikalischen Eigenschaften - insbesondere die Wärmeleitfähigkeit - bei sehr hohen Drücken nicht bekannt sind und zum anderen, um Rückschlüsse zur Prozessintensivierung zu ziehen.

### 5.4.1.1 Verifikation empirischer Korrelationen

Mit Hilfe des Kupferpellets konnten empirische Korrelationen zur Beschreibung der Nusselt-Zahl hinsichtlich ihrer Gültigkeit im betrachteten System untersucht werden. Die Blasenbildung wurde hierbei unterdrückt ( $p_R = p_{ThEx}^{(8)}$ ) und die Nusselt-Zahlen wurden bei verschiedenen Flüssigkeitstemperaturen im Bereich von 80 bis 207 °C sowie unterschiedlichen Heizleistungen im Bereich von 4 bis 20 kW/m<sup>2</sup> bestimmt.

Die Darstellung der Nusselt-Zahl anstelle des in Abschnitt 5.3.4 verwendeten Wärmeübergangskoeffizienten bietet den Vorteil, dass einerseits die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit des Fluids und andererseits die charakteristische Größe des Pellets berücksichtigt werden; die mit dem Cu-Pellet experimentell bestimmten Nusselt-Zahlen sind somit direkt mit denen des katalytischen Pellets vergleichbar.

In Bild 5.21 sind exemplarisch die Nusselt-Zahlen für vergleichsweise hohe Heizleistungen dargestellt. Die spezifische Wärmeleistung entspricht zumindest bei hohen Temperaturen in etwa der maximalen Wärmeproduktion bei den katalytischen Experimenten.

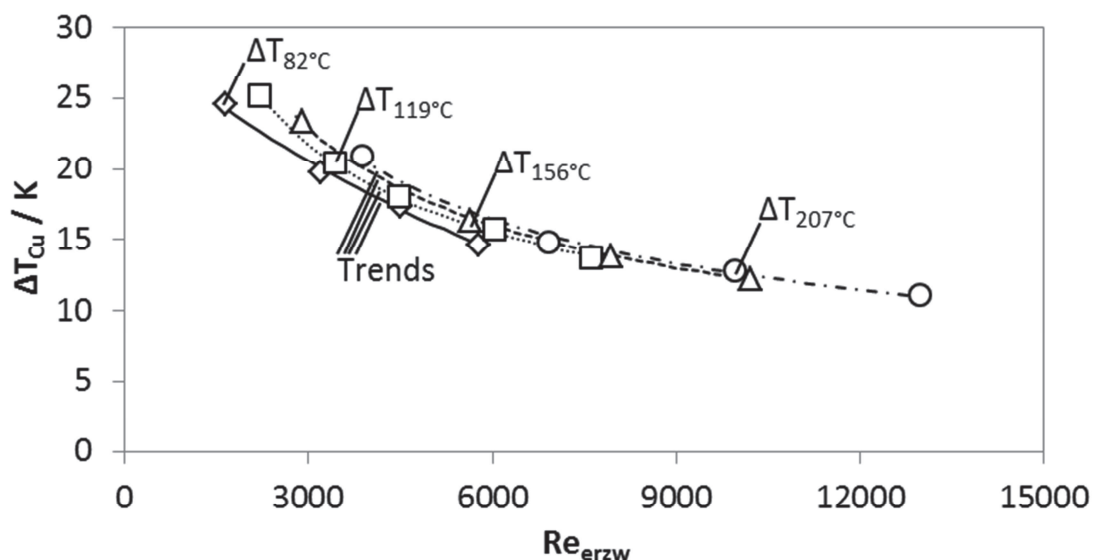


**Bild 5.21** Gegenüberstellung der mit dem Cu-Pellet experimentell bestimmten und den nach Korrelationen (Abschnitt 2.1.3.2) berechneten Nusselt-Zahlen; eine Blasenbildung wurde hierbei unterdrückt ( $p_{ThEx} > 68$  bar):  $T_b = 82$  bis 207 °C;  $q_{207^\circ C} = 16,1$  kW/m<sup>2</sup>;  $q_{156^\circ C} = 17,4$  kW/m<sup>2</sup>;  $q_{119^\circ C} = 18,5$  kW/m<sup>2</sup>;  $q_{82^\circ C} = 19,6$  kW/m<sup>2</sup>.

<sup>(8)</sup> Das Reaktorsystem wurde hierzu bei Raumtemperatur vollständig mit flüssigem 1-Hexen befüllt und im geschlossenen Zustand auf die gewählte Temperatur gebracht. Aufgrund des Bestrebens der Flüssigkeit sich mit steigender Temperatur auszudehnen (daher die Abkürzung ThEx – Thermische Expansion), wurde ein enormer Druck auf das System ausgeübt.

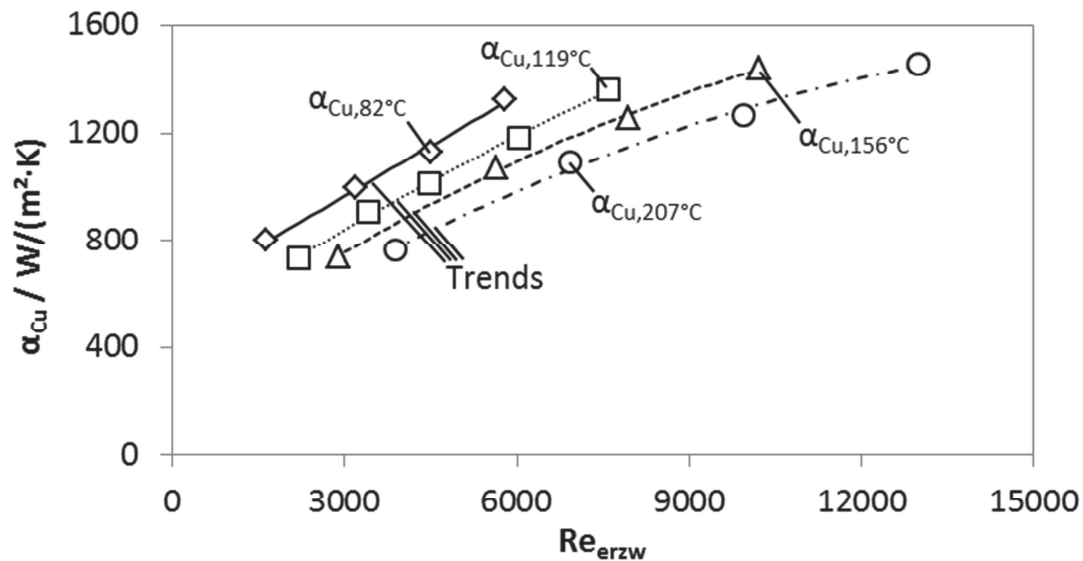
Im Temperaturbereich von 80 bis 160 °C stimmen die experimentell bestimmten Nusselt-Zahlen mit den Berechnungen der empirischen Korrelationen im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Bei einer Temperatur von 207 °C treten jedoch deutliche Abweichungen auf; in der Nähe des kritischen Punktes ( $T_{kr} = 230,85 \text{ °C}$ ) sind die empirischen Korrelationen somit nicht mehr anwendbar.

Unter Umständen liefern die gemessenen Temperaturdifferenzen bei den Experimenten der oben dargestellten Nusselt-Zahlen Aufschluss insbesondere hinsichtlich der enormen Abweichungen von den berechneten Werten. In Bild 5.22 ist die gemessene Temperaturdifferenz bei den verschiedenen Bulktemperaturen und den entsprechenden Wärmeleistungen in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl aufgetragen. Hierbei wird deutlich, dass die gemessenen Temperaturdifferenzen zwar sehr deutlich von der Reynolds-Zahl, jedoch nicht wesentlich von der Bulktemperatur abhängen (die Abweichungen der Wärmeleistung bei den verschiedenen Temperaturen bis maximal 22 % müssen natürlich berücksichtigt werden).



**Bild 5.22** Gemessene Temperaturdifferenz in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl bei einer unterdrückten Blasenbildung ( $p_{ThEx} > 68 \text{ bar}$ ) und Bulktemperaturen im Bereich von 82 °C bis 207 °C:  $q_{207^\circ\text{C}} = 16,1 \text{ kW/m}^2$ ;  $q_{156^\circ\text{C}} = 17,4 \text{ kW/m}^2$ ;  $q_{119^\circ\text{C}} = 18,5 \text{ kW/m}^2$ ;  $q_{82^\circ\text{C}} = 19,6 \text{ kW/m}^2$ .

Die Ähnlichkeit der Temperaturverläufe bei unterschiedlichen Bulktemperaturen legt den Schluss nahe, dass im gesamten untersuchten Reynolds- und Temperaturbereich keine Blasen entstehen. Unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmeleistung liegt der Wärmeübergangskoeffizient (Bild 5.23) bei hohen Temperaturen sogar unterhalb desjenigen bei niedrigen Bulktemperaturen (vgl. Bild 5.17).



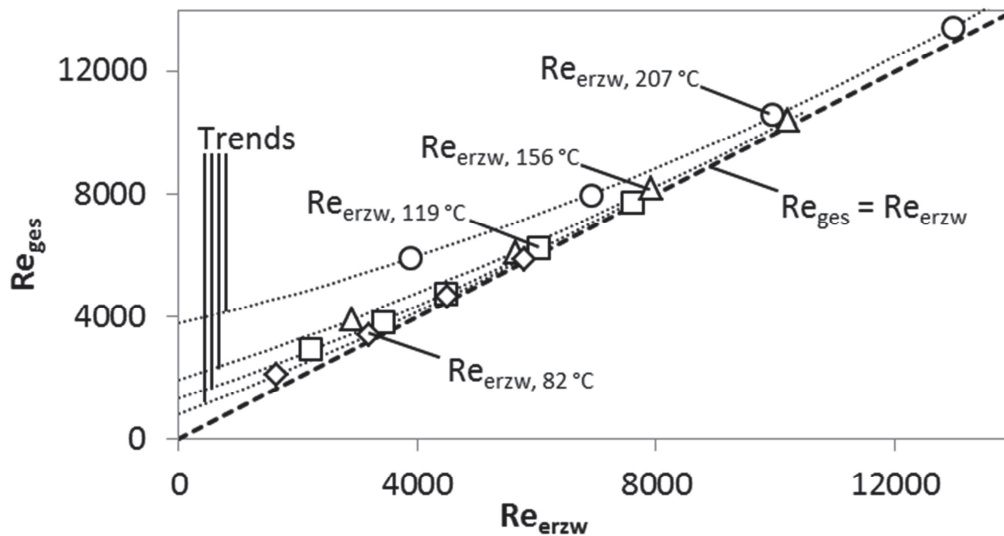
**Bild 5.23** Experimentell bestimmte Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl bei einer unterdrückten Blasenbildung: Versuchsbedingungen siehe Bild 5.21 und Bild 5.22.

Da ein Siedeprozess als Ursache für die hohen Nusselt-Zahlen (bei  $T_b = 207^\circ\text{C}$ ) ausgeschlossen werden kann, muss weiterhin geprüft werden, ob die Auftragung über der erzwungen Reynolds-Zahl  $Re_{erzw}$  gerechtfertigt ist oder ob ein deutlicher Einfluss der freien Konvektion auftritt (vgl. Abschnitt 2.1.3.1.). Bei einer sehr hohen thermischen Konvektion erhöht sich die gesamte Reynolds-Zahl  $Re_{ges}$ , und die experimentell bestimmten Nusselt-Zahlen würden bei einer Auftragung über  $Re_{ges}$  hin zu höheren Reynolds-Zahlen verschoben werden.

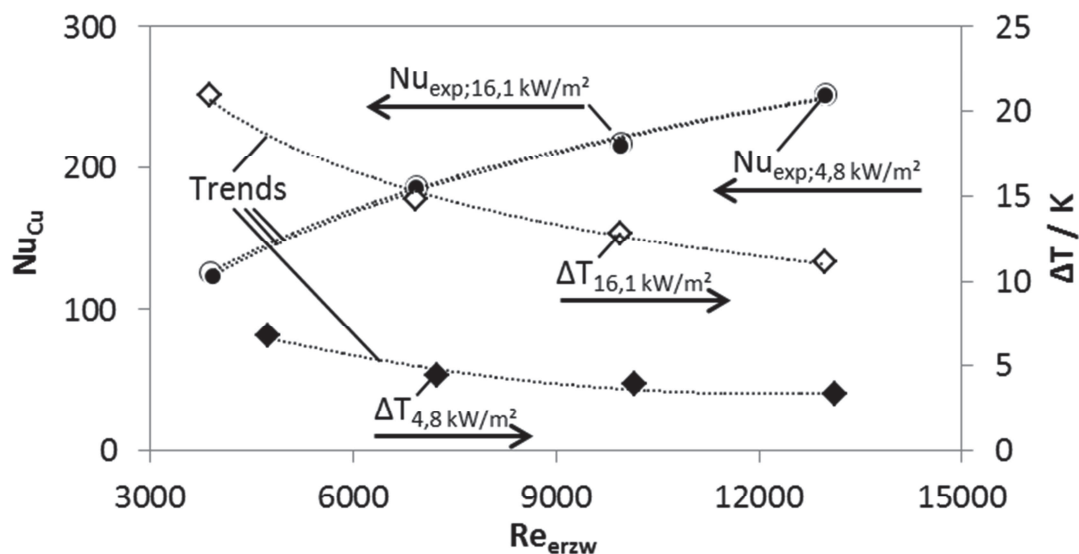
Bild 5.24 stellt den theoretisch berechneten Einfluss der freien Konvektion auf die Umströmungsbedingungen dar. Als Grundlagen zur Berechnung dienen die gemessenen und in Bild 5.22 dargestellten Temperaturdifferenzen. Nur bei der jeweils niedrigsten erzwungenen Reynolds-Zahl der Messreihen verursacht die freie Konvektion theoretisch eine Erhöhung der Reynolds-Zahl im Bereich von ca. 28 % (bei  $82^\circ\text{C}$ ) bis 52 % (bei  $207^\circ\text{C}$ ). Bei allen anderen Messpunkten kann der Einfluss der thermischen Expansion theoretisch vernachlässigt werden - hier liegen die Abweichungen der Gesamt-Reynolds-Zahlen von den erzwungenen Reynolds-Zahlen deutlich unter 10 % und tendieren mit steigender erzwungener Reynolds-Zahl gegen null.

Um insbesondere den Bereich niedriger Reynolds-Zahlen genauer zu untersuchen, wurden daher Vergleichsmessungen durchgeführt, bei denen die Versuchsparameter mit Ausnahme der Heizleistung entsprechend der bisher dargestellten Experimente gewählt wurden; die Heizleistung war hierbei deutlich geringer (Bild 5.25). Da mit zunehmender freier Konvektion nicht nur die Reynolds-Zahl, sondern in bestimmtem Maße auch die Nusselt-Zahl zunehmen sollte, müssten sich unter den gegebenen Be-

dingungen deutliche Abweichungen der experimentell bestimmten Nusselt-Zahlen bei unterschiedlichen Heizleistungen ergeben.



**Bild 5.24** Theoretischer Einfluss der freien Konvektion auf die Gesamt-Reynoldszahl bei ausgewählten Kupfer-Pellet-Versuchen: Bedingungen siehe Bild 5.21 und Bild 5.22. Die dargestellten Punkte entsprechen Stützstellen zur Berechnung und sind keine Messpunkte dar.



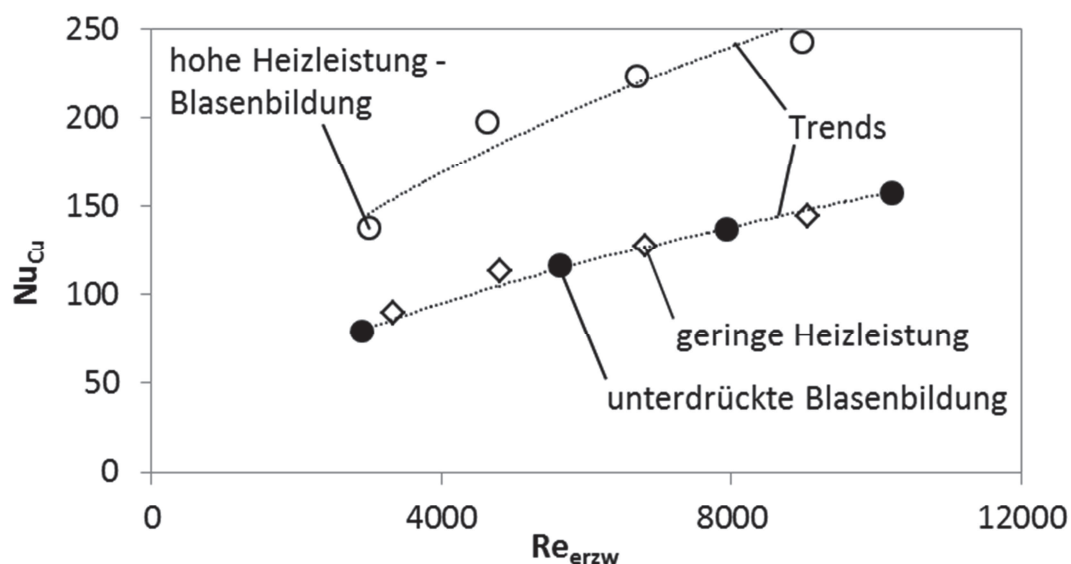
**Bild 5.25** Experimentelle Untersuchung der freien Konvektion anhand des Kupferpellets im Ringspaltreaktor bei unterdrückter Blasenbildung:  $p_{ThEx} = 71 \text{ bar}$ ;  $T_b = 207 \text{ °C}$ ;  $q = 4,8 \text{ bzw. } 16,1 \text{ kW/m}^2$ .

In Bild 5.25 sind experimentell bestimmte Nusselt-Zahlen bei unterschiedlichen Heizleistungen und einer Bulktemperatur von  $207 \text{ °C}$  dargestellt. Hier zeigt die Reynoldszahl erwartungsgemäß einen starken Einfluss auf die Nusselt-Zahl, die aufgebrachte Heizleistung hingegen nicht, obwohl bei hohen Heizraten deutlich höhere Oberflä-

chentemperaturen vorliegen. Die durch die Temperaturdifferenz von Pelletoberfläche zur Bulkphase hervorgerufene Dichteänderung der Flüssigphase hat somit keinen Einfluss auf die experimentell bestimmten Nusselt-Zahlen und daher (entsprechend den Korrelationen) auch nicht auf die Reynolds-Zahl. Erneut bestätigt sich mit diesem Experiment, dass ein Siedeprozess (bei dem der Wärmeübergang von der Wärmeleistung abhängt) unter den gegebenen Prozessbedingungen ausgeschlossen werden kann.

#### 5.4.1.2 Stimulation der Blasenbildung und Einfluss gelöster Gase auf den Wärmeübergang

Das verwendete Cu-Pellet besitzt keine ideal glatte Oberfläche und bietet daher Keimstellen zur Gas-Dampf-Blasenbildung. Diese kann unter verschiedenen Bedingungen stimuliert und der Einfluss auf die Nusselt-Zahl quantifiziert werden. Exemplarisch sind in Bild 5.26 die Messergebnisse bei einer Flüssigkeitstemperatur von ca. 160 °C aufgeführt. Bei einer Heizleistung von 16,9 kW/m<sup>2</sup> wurde eine starke Blasenbildung beobachtet, wohingegen eine Heizleistung von 5,3 kW/m<sup>2</sup> noch nicht ausreichend war, um Blasen zu produzieren. Die ausgefüllten Messpunkte stellen die Nusselt-Zahlen bei einer unterdrückten Blasenbildung dar ( $p_{\text{ThEx}} = 68 \text{ bar}$ ); im Zuge einer Blasenbildung kommt es beim inerten Pellet folglich zu einer Erhöhung der Nu-Zahlen um einen Faktor von ca. 1,8. In umgekehrter Weise ist die Überhitzung des Cu-Pellets bei einer Blasenbildung deutlich geringer als bei der Wärmeübertragung durch Wärmekonvektion und Wärmeleitung (Bild 5.27).

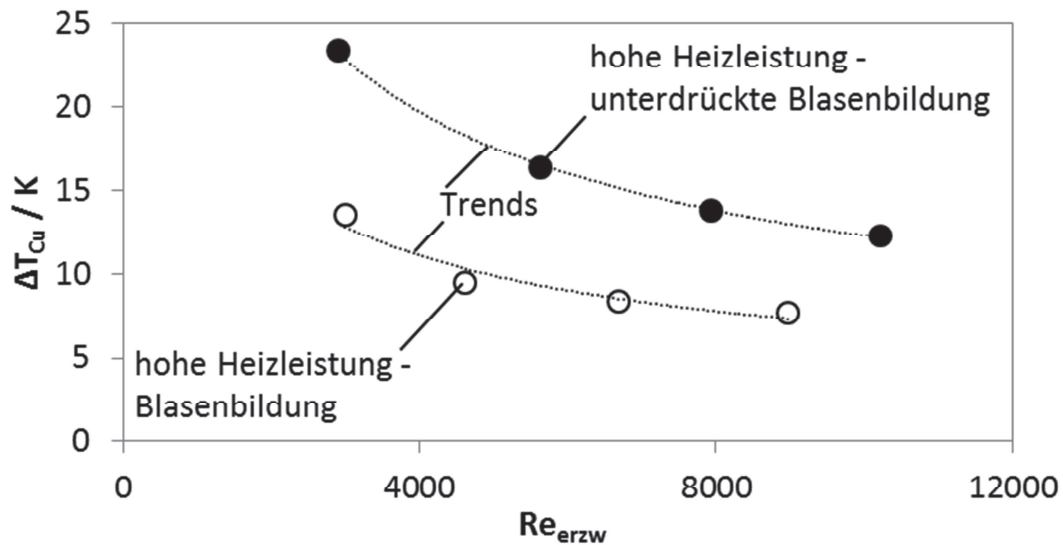


**Bild 5.26** Einfluss der Blasenbildung auf den Wärmetransport:

$p_{\text{ThEx}} > 68 \text{ bar}$ :  $T_b \approx 156 \text{ °C}$ ;  $q = 17,4 \text{ kW/m}^2$ ;

$p_R = p_{\text{vap}} = 9,8 \text{ bar}$ :  $T_b \approx 159,8 \text{ °C}$ ;  $q = 5,3 \text{ bzw. } 16,9 \text{ kW/m}^2$ .

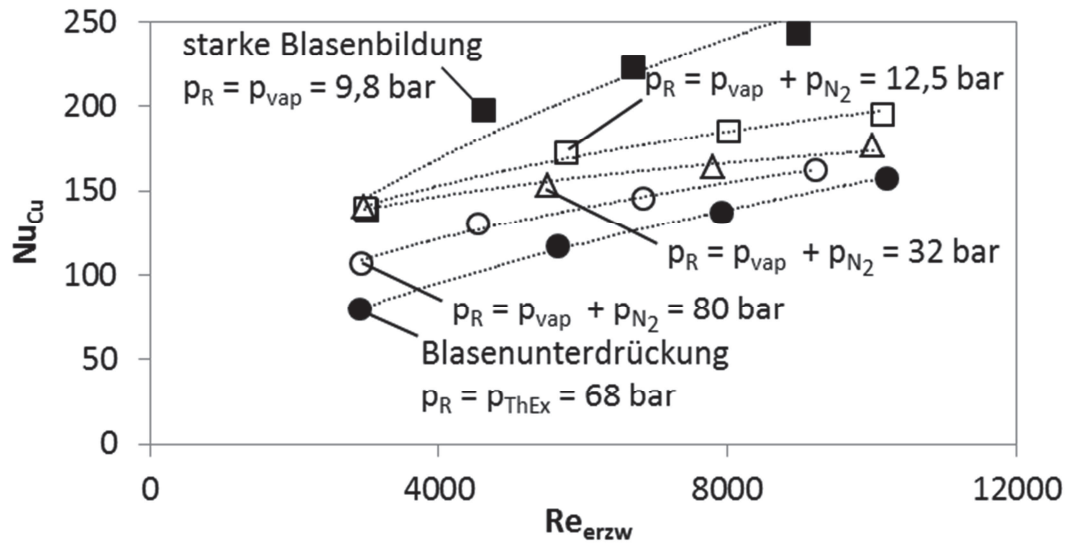




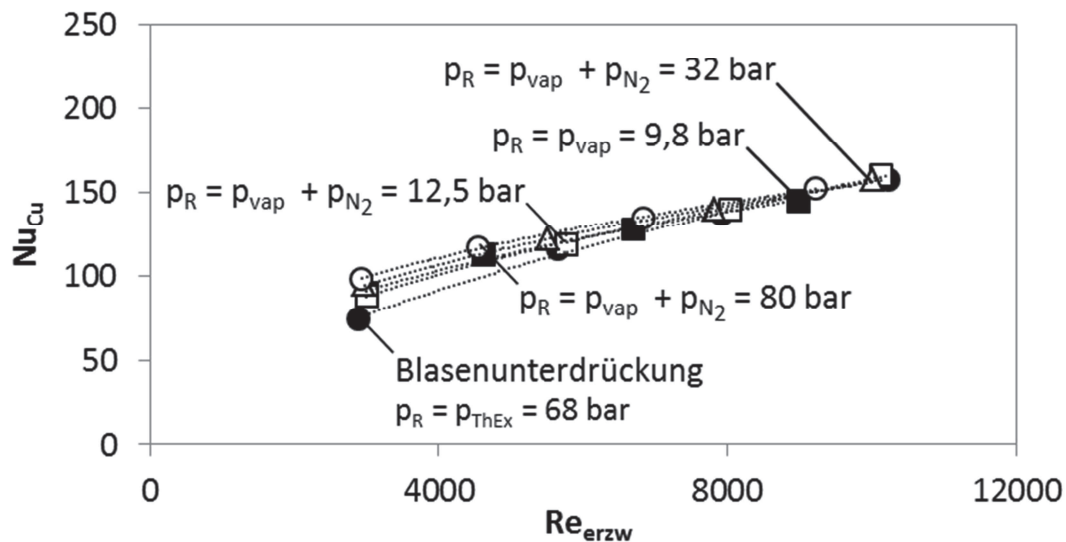
**Bild 5.27** Gemessenen Temperaturdifferenz mit und ohne Blasenbildung; Versuchsbedingungen siehe Bild 5.26.

Da bei der Stimulation der Blasenbildung nur der Hexendampfdruck im Reaktor vorherrschte, musste in weiteren Studien noch der Einfluss eines Gaspartialdrucks auf den Wärmeübergang untersucht und quantifiziert werden, um eine weitere Grundlage zu schaffen, mit der der Wärmeübergang im katalytischen System verglichen werden kann. Daher wurde ausgehend von einer intensiven Blasenbildung, wie sie bspw. in Bild 5.26 dargestellt ist, Stickstoff aufgegeben und der Wärmeübergang bei verschiedenen Drücken und Bulktemperaturen gemessen. Exemplarisch sind in Bild 5.28 wiederum die Messergebnisse für eine Bulktemperatur von ca. 160 °C gezeigt. Die Nusselt-Zahlen sinken mit steigendem  $N_2$ -Partialdruck deutlich ab und nähern sich bei  $p_R = 80$  bar dem Verlauf bei einer unterdrückten Blasenbildung. Dennoch liegen die Nusselt-Zahlen bei allen Versuchen mit einem Stickstoffpartialdruck oberhalb der Nusselt-Zahlen mit einer Blasenunterdrückung und daher muss von einer Gas-Dampf-Blasenbildung ausgegangen werden.

Eine Erhöhung der Nusselt-Zahlen aufgrund einer prägnanten Änderung der Wärmeleitfähigkeit (vgl. Gleichung 2.55), sowohl durch den jeweiligen absoluten Systemdruck an sich als auch durch die Anwesenheit eines Fremdgases, kann ausgeschlossen werden. In Bild 5.26 liegen die Nusselt-Zahlen bei einer Blasenunterdrückung und einem sehr hohen Systemdruck (68 bar) exakt auf den Nusselt-Zahlen mit einer nicht ausreichenden Wärmemenge zur Blasenproduktion bei einem vergleichsweise niedrigen Systemdruck (9,8 bar). Weiterhin zeigt Bild 5.29, dass bei einer zur Blasenbildung unzureichenden Wärmezufuhr kein Einfluss des Partialdrucks vorliegt. Eine Sättigung der Flüssigphase mit gelöstem Gas ist hierbei auf Grund der Versuchsdauer gewährleistet.



**Bild 5.28** Einfluss des  $N_2$ -Partialdrucks auf den Wärmeübergang in Abhängigkeit von der Umströmungsgeschwindigkeit bei hohen Heizleistungen; die gestrichelten Linien stellen den jeweiligen Trend dar:  $p_{ThEx} > 68 \text{ bar}$ :  $T_b \approx 156 \text{ °C}$ ;  $q = 17,4 \text{ kW/m}^2$ ;  $p_R = p_{vap} = 9,8 \text{ bar}$ :  $T_b \approx 159,8 \text{ °C}$ ;  $q = 16,9 \text{ kW/m}^2$ ;  $p_{N_2} = 2,7 \text{ bar}$ :  $T_b \approx 159,4 \text{ °C}$ ;  $q = 16,9 \text{ kW/m}^2$ ;  $p_{N_2} = 22,5 \text{ bar}$ :  $T_b \approx 159 \text{ °C}$ ;  $q = 17,3 \text{ kW/m}^2$ ;  $p_{N_2} = 70,2 \text{ bar}$ :  $T_b \approx 157,5 \text{ °C}$ ;  $q = 17,5 \text{ kW/m}^2$ .



**Bild 5.29** Einfluss des  $N_2$ -Partialdrucks auf den Wärmeübergang in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl bei niedrigen Heizleistungen; die gestrichelten Linien stellen den jeweiligen Trend dar:  $p_{ThEx} > 68 \text{ bar}$ :  $T_b \approx 156,3 \text{ °C}$ ;  $q = 5,4 \text{ kW/m}^2$ ;  $p_R = p_{vap} = 9,8 \text{ bar}$ :  $T_b \approx 159,9 \text{ °C}$ ;  $q = 5,3 \text{ kW/m}^2$ ;  $p_{N_2} = 2,7 \text{ bar}$ :  $T_b \approx 159,6 \text{ °C}$ ;  $q = 5,4 \text{ kW/m}^2$ ;  $p_{N_2} = 22,5 \text{ bar}$ :  $T_b \approx 159,1 \text{ °C}$ ;  $q = 5,4 \text{ kW/m}^2$ ;  $p_{N_2} = 70,2 \text{ bar}$ :  $T_b \approx 157,4 \text{ °C}$ ;  $q = 5,4 \text{ kW/m}^2$ .

Gleichung 5.5 stellt die Druckbilanz zwischen dem Innendruck ( $p_B$ ) einer Gas-Dampf-Blase und dem Druck des umgebenden Fluid dar:

$$p_B = p_{b,N_2} + p_{b,vap} + \frac{4 \cdot \sigma}{d_{pore}} \quad (5.5)$$

Unter der Annahme, dass sich innerhalb der Gas-Dampf-Blase der  $N_2$ -Partialdruck instantan nach dem Henry-Gesetz einstellt, dürfte sich der Partialdruck nicht auf eine mögliche Blasenbildung auswirken, da dann durch eine temperaturbedingte Dampfdruckerhöhung lediglich der Kapillardruck ausgeglichen werden müsste. Das Abfallen der Nu-Zahl bei Anwesenheit eines Gases ist daher wahrscheinlich eine Folge der erhöhten Löslichkeit des Stickstoffs in 1-Hexen in der direkten Umgebung des Pellets aufgrund seiner deutlich erhöhten Oberflächentemperatur und eines nicht ausreichenden Stofftransportes der gasförmigen Komponente hin zur wachsenden Blase.

#### 5.4.2 Wärme- und Stofftransport im katalytischen System

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde wie bei den Versuchen mit dem inerten Kupferpellet nur ein einzelnes katalytisches Pellet verwendet. Im Zuge der Untersuchung des äußeren Wärme- und Stofftransports bei der katalytischen Reaktion im Ringspaltreaktor wurde die Temperatur im Zentrum des Pellets und in der Bulkphase stromaufwärts gemessen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch eine Probenentnahme mit anschließender GC-Analyse bestimmt [47].

Mit dem vorliegenden System konnte die katalytische Reaktion in einem weiten Reynolds-Bereich untersucht werden. Im Unterschied zu den Rührkesselversuchen kann im Ringspaltsystem der Einfluss der Umströmungsgeschwindigkeit quantifiziert werden. Somit können die qualitativen Erkenntnisse der Rührkesselversuche unterstrichen werden und ein Vergleich mit konventionellen Korrelationen bzw. den Ergebnissen unter Verwendung des Cu-Pellets ist möglich. Man sollte allerdings stets beachten, dass sich das Cu-Pellet und das katalytische Pellet deutlich in ihren Eigenschaften wie Oberflächenbeschaffenheit, Wärmeleitfähigkeit und vor allem der Art der Wärmeproduktion unterscheiden.

So treten aufgrund der vergleichsweise geringen Wärmeleitfähigkeit des katalytischen Pellets deutliche Temperaturgradienten im Inneren des Partikels auf; die Überhitzung des Pellets wird entsprechend dem iterativen Vorgehen in Kapitel 4.4.1 nur rechnerisch berücksichtigt. In den weiteren grafischen Darstellungen sämtlicher Ergebnisse finden sich alle Werte unter und ohne Berücksichtigung der Partikelüberhitzung. Alle Werte, bei denen die gemessene Temperaturdifferenz „fälschlicherweise“ als die Temperaturdifferenz der äußeren Grenzschicht angenommen wurde, sind in den Diagrammen der Übersicht halber nur durch einen gestrichelt dargestellten Trend wiedergegeben.

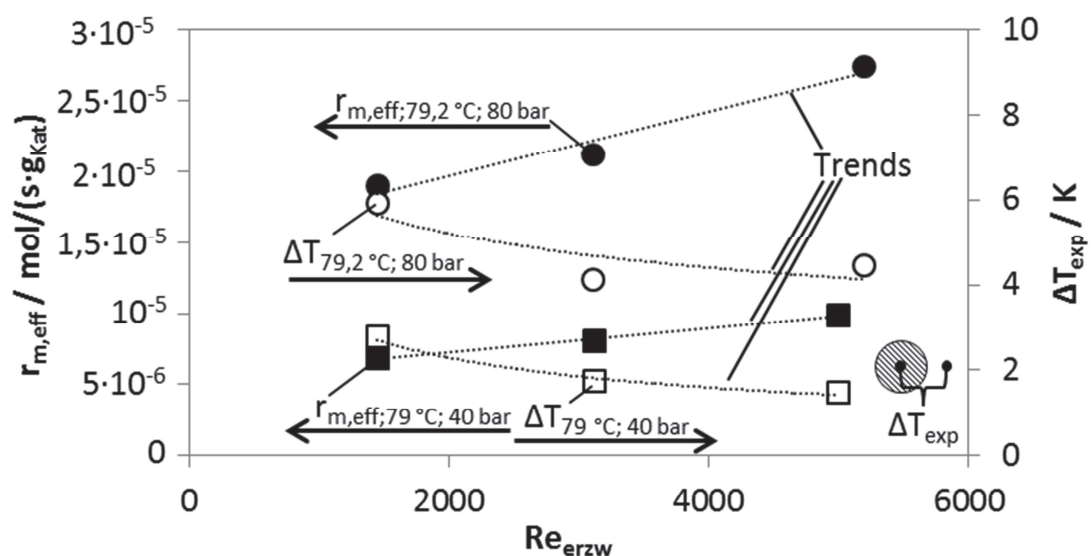
#### 5.4.2.1 Experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit und gemessene Temperaturdifferenz bei „niedrigen“ Fluidtemperaturen von ca. 80 °C

Bei vergleichsweise niedrigen Fluidtemperaturen von ca. 80 °C zeigen die Reaktionsgeschwindigkeit und die gemessene Temperaturdifferenz zwischen Pelletoberfläche und Bulkphase qualitativ einen klassischen Verlauf (Bild 5.30). Entsprechend den Befunden der Rührkesselversuche nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Umströmungsgeschwindigkeit zu und die Temperaturdifferenz ab; die Reaktion wird somit auch vom externen Stofftransport limitiert. Dieses Verhalten kann sowohl für Gesamtdrücke von 80 bar als auch von 40 bar beobachtet werden.

Sowohl für die hohen als auch die niedrigen Drücke erhöht sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeit im betrachteten Bereich um einen Faktor von 1,45. Unterstellt man eine reine externe Limitierung, so müsste nach Gleichung 5.6 ein Faktor von 1,9 zu beobachten sein (vgl. auch Gleichung 2.63 bis 2.66):

$$\frac{r_{max}}{r_{min}} \propto \sqrt{\frac{Re_{max}}{Re_{min}}} \quad (5.6)$$

Die Abweichung von dieser theoretischen Annahme ist u.U. dem Einfluss der internen Limitierung und der zylindrischen (nicht kugelförmigen) Geometrie des Pellets geschuldet (vergleiche hierzu die Ausführungen im Kapitel 5.6).



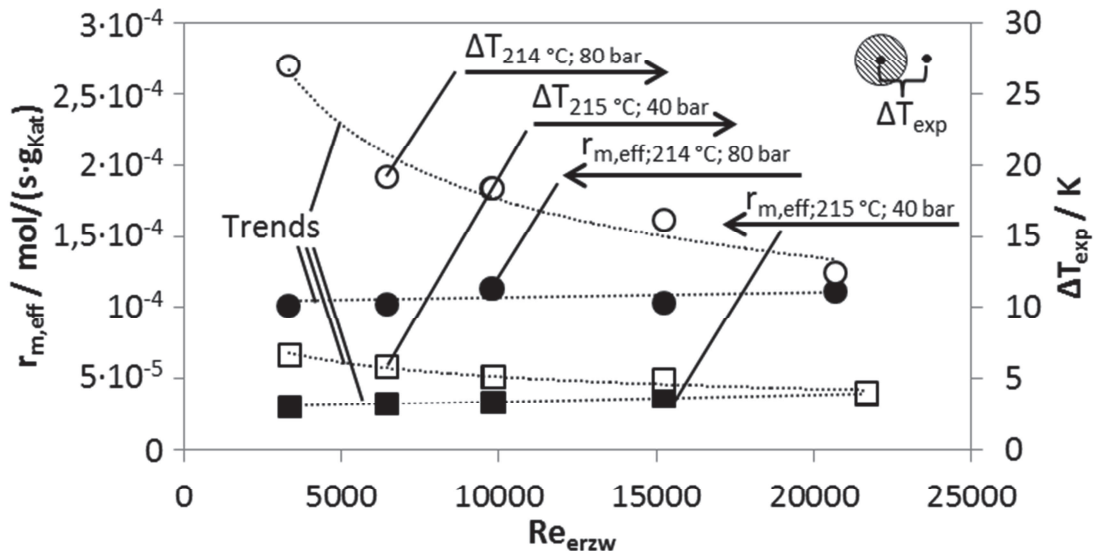
**Bild 5.30** Effektive Reaktionsgeschwindigkeit und Temperaturdifferenz im Ringspaltreaktor in Abhängigkeit von der Umströmungsgeschwindigkeit bei niedrigen Fluidtemperaturen und unterschiedlichen Gesamtdrücken:

$p_{ges} = 80 \text{ bar}$ :  $T_b = 79,2 \text{ °C}$ ;  $c_{b,H_2} = 871 \text{ mol/m}^3$ ;  $c_{b,C_6H_{12}} = 6556 \text{ mol/m}^3$ ;

$p_{ges} = 40 \text{ bar}$ :  $T_b = 79 \text{ °C}$ ;  $c_{b,H_2} = 425 \text{ mol/m}^3$ ;  $c_{b,C_6H_{12}} = 6576 \text{ mol/m}^3$ .

#### 5.4.2.2 Experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit und gemessene Temperaturdifferenz bei „hohen“ Fluidtemperaturen von ca. 215 °C

Im Gegensatz zu den Messungen bei einer Fluidtemperatur von 80 °C zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Bulktemperatur von 215 °C nur eine geringe Abhängigkeit von der Umströmungsgeschwindigkeit (Bild 5.31).



**Bild 5.31** Effektive Reaktionsgeschwindigkeit und Temperaturdifferenz im Ringspaltreaktor in Abhängigkeit von der Umströmungsgeschwindigkeit bei hohen Fluidtemperaturen und unterschiedlichen Gesamtdrücken<sup>(9)</sup>:

$$p_{ges} = 80 \text{ bar: } c_{b,H_2} = 1142 \text{ mol/m}^3; c_{b,C_6H_{12}} = 4054 \text{ mol/m}^3$$

$$p_{ges} = 40 \text{ bar: } c_{b,H_2} = 300 \text{ mol/m}^3; c_{b,C_6H_{12}} = 4191 \text{ mol/m}^3.$$

Dieser Befund bestärkt zum einen die mit dem Rührkessel gewonnenen Erkenntnisse und zeigt zum anderen den enormen Einfluss auftretender Oszillationen. Bei einem nach klassischen Ansätzen arbeitenden System müsste eine stofftransportabhängige Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen eine stärkere Abhängigkeit von der Umströmungsgeschwindigkeit aufweisen als bei niedrigen Temperaturen. Erneut zeigt sich der Widerspruch zur Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport, da die Temperaturdifferenz eindeutig von der Umströmungsgeschwindigkeit beeinflusst wird und mit steigender Reynolds-Zahl sinkt bzw. sich einem Grenzwert zu nähern scheint.

<sup>(9)</sup> Im vorliegenden Diagramm wurden zwei unterschiedliche Einsätze und somit ein neues Pellet zur Realisierung großer Reynolds-Zahlen verwendet. Da sowohl der neue Einsatz als auch das neue Pellet unterschiedliche Charakteristika aufweisen, treten geringfügige Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit und der Temperaturdifferenz auf. Diese wurden in Bild 5.31 korrigiert; die entsprechenden nicht korrigierten Werte finden sich im Anhang B.

Unter der Annahme einer reinen externen Limitierung müsste die Reaktionsgeschwindigkeit für beide Druckbereiche um einen Faktor von 2,5 steigen. Die experimentellen Befunde zeigen jedoch bei 80 bar einen Anstieg um lediglich 9 % und bei 40 bar um 30 %. Die Oberflächenkonzentration scheint somit nahe bei der Bulkkonzentration zu liegen.

#### 5.4.2.3 Analyse des Wärmeübergangs bei der katalytischen Reaktion

Da sich bei den katalytischen Experimenten je nach Prozessparameter eine unterschiedliche Wärmeproduktion und somit auch unterschiedliche Temperaturdifferenzen ergeben, eignet sich insbesondere die Nusselt-Zahl

$$Nu_{Kat} = \frac{\dot{q} \cdot d_c}{\Delta T \cdot \lambda_l} = \frac{r_{m,eff} \cdot (-\Delta_r H) \cdot d_c}{A_{m,p} \cdot \Delta T \cdot \lambda_l} \quad (5.7)$$

für einen Vergleich zwischen den katalytischen Experimenten und den Experimenten unter Verwendung des Cu-Pellets sowie den Berechnungen mit empirischen Korrelationen.

Im Zuge der Untersuchungen zum inerten Cu-Pellet konnten die Messergebnisse in einem Temperaturbereich von ca. 80 °C bis 160 °C in zufriedenstellender Weise mit den verwendeten empirischen Korrelationen wiedergegeben werden. Die Experimente bei einer Temperatur von 207 °C zeigten hingegen einen deutlich höheren konvektiven Wärmetransport als die Berechnungen, obwohl bei der entsprechenden Prozessführung ( $p_{ThEx} > 68$  bar) eine Blasenbildung ausgeschlossen werden konnte (Bild 5.21).

Im Fall des inerten Kupferpellets kann auf Grund der sehr hohen Leitfähigkeit des Materials der Temperaturgradient im Inneren des Pellets vernachlässigt und die gemessene Temperaturdifferenz direkt zur Bestimmung der jeweiligen Nusselt-Zahl herangezogen werden. Dementgegen wird im katalytischen Fall die Temperaturerhöhung im Inneren des Pellets ( $\Delta T_{Pr}$ ) über die Oberflächenkonzentration der limitierenden Komponente (in vorliegendem Fall  $H_2$ ), der effektiven Leitfähigkeit, dem effektiven Diffusionskoeffizienten und der Reaktionsenthalpie berechnet (siehe Abschnitt 2.1.2.5):

$$\Delta T_{Pr} = \frac{D_{H_2,eff} \cdot c_{S,H_2} \cdot (-\Delta_r H)}{\lambda_{eff}} \quad (5.8)$$

Die Temperaturdifferenz in der äußeren Grenzschicht des Pellets  $\Delta T_{ext}$  stellt somit die Differenz zwischen der gemessenen Temperaturdifferenz  $\Delta T_{exp}$  vom Pelletzentrum zur Bulkphase und der Überhitzung des Pellets  $\Delta T_{Pr}$  dar:



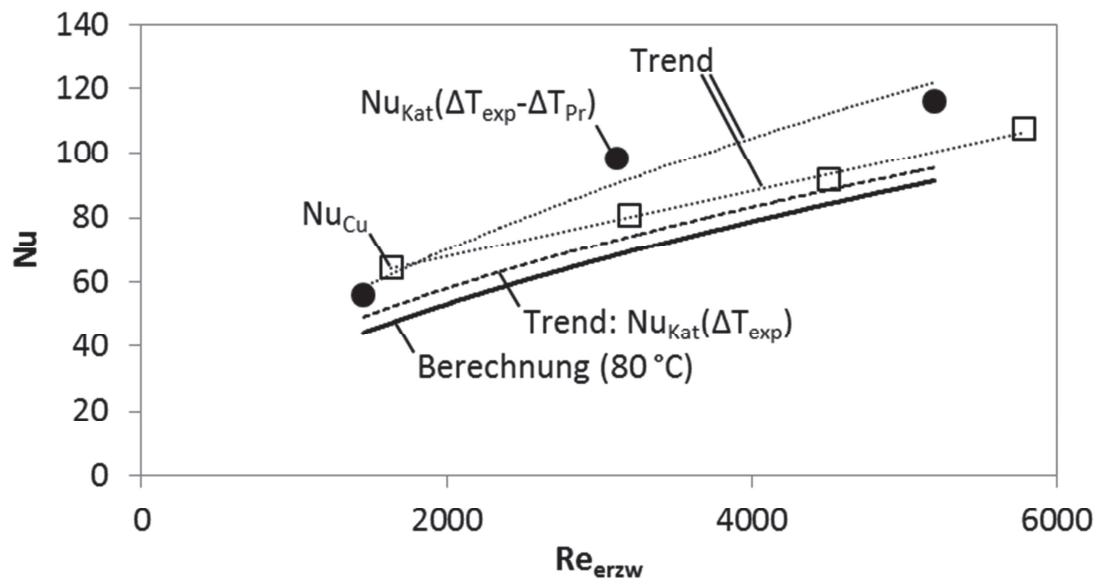
$$\Delta T_{ext} = \Delta T_{exp} - \Delta T_{Pr} \quad (5.9)$$

Geht man von der Gültigkeit der Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport nach Chilton und Colburn [48] aus, können die entsprechenden Nusselt-Zahlen iterativ entsprechend dem Vorgehen in Abschnitt 4.4.1 ermittelt werden. Entsprechend Gleichung 5.7 ergeben sich unter Berücksichtigung der Pelletüberhitzung größere Nusselt-Zahlen als bei der Berechnung mit den gemessenen Temperaturdifferenzen.

In nachfolgender Darstellung werden sowohl die Trends der minimalen Nusselt-Zahlen ( $c_{s,H_2} = 0 \text{ mol/m}^3$ ;  $\Delta T = \Delta T_{exp}$ ) als auch die iterativ ermittelten Werte ( $\Delta T = \Delta T_{exp} - \Delta T_{Pr} = \Delta T_{ext}$ ) dargestellt und mit den Messergebnissen des Cu-Pellets und den Berechnungen nach empirischen Korrelationen verglichen. Sämtliche gemessenen und berechneten Werte können dem Anhang B entnommen werden.

Die bisherigen Darstellungen zeigten, dass bei niedrigen Flüssigkeitstemperaturen von ca. 80 °C wahrscheinlich keine Oszillationen auftreten. Daher müssten sowohl die empirischen Korrelationen zur Berechnung der Nusselt-Zahl als auch die Experimente mit dem Cu-Pellet (bei einer Blasenunterdrückung) die Befunde mit dem Katalysator abbilden können. Exemplarisch sind an dieser Stelle die Ergebnisse bei einem Reaktordruck von 80 bar aufgeführt (Bild 5.32), die Messungen bei einem Druck von 40 bar zeigen jedoch ähnliche Resultate. Der Trend der Nusselt-Zahlen, bei denen die Überhitzung des Pellets vernachlässigt wurde, zeigt eine gute Übereinstimmung (Abweichung 4 bis 10 %) mit den berechneten Nusselt-Zahlen, und auch die Ergebnisse der inerten Cu-Pellet-Versuche weisen zumindest oberhalb  $Re > 3000$  nur sehr geringe Abweichungen auf. Gerade hinsichtlich der unterschiedlichen Charakteristika des Cu-Pellets und des katalytischen Partikels werden die mit dem Katalysator ermittelten Nusselt-Zahlen unter Vernachlässigung des Temperaturgradienten im Inneren des Pellets ( $\Delta T_{Pr} = 0$ ) durch das inerte Pellet in zufriedenstellender Weise wiedergegeben. Dementgegen liegen die iterativ ermittelten Nusselt-Zahlen etwas oberhalb der Berechnungen. Die iterative Methodik über die Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport muss allerdings hinterfragt werden, da die ermittelte Überhitzung aus vergleichsweise großen Oberflächenkonzentrationen resultiert, was rein phänomenologisch dem ausgeprägten Einfluss des externen Stofftransportes (vergleiche Bild 5.30 und Tabelle 5.4) widerspricht.





**Bild 5.32** Ringspaltversuch: Berechnete und experimentell bestimmte Nusselt-Zahlen des katalytischen und des inerten (Cu-Partikel) Systems in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl bei einer niedrigen Fluidtemperatur von ca. 80 °C;

**katalytisches Pellet:**  $p_{R,Kat} = 80 \text{ bar}$ ;  $q_{Kat} \approx 5 \text{ kW/m}^2$ ;  $c_{b,H_2} = 849 \text{ mol/m}^3$ ;  $c_{b,C_6H_{12}} = 6556 \text{ mol/m}^3$ ; **Cu-Pellet:**  $p_{ThEx,Cu} \approx 68 \text{ bar}$ ;  $q_{Cu} \approx 19,6 \text{ kW/m}^2$ .

**Tabelle 5.4** Effektive gemessene Reaktionsgeschwindigkeit, gemessene Temperaturdifferenz, berechnete Überhitzung des katalytischen Pellets und Oberflächenkonzentration der limitierenden Komponente ( $H_2$ )<sup>(10)</sup> bei einer niedrigen Temperatur ( $T_b \approx 80^\circ\text{C}$ ):

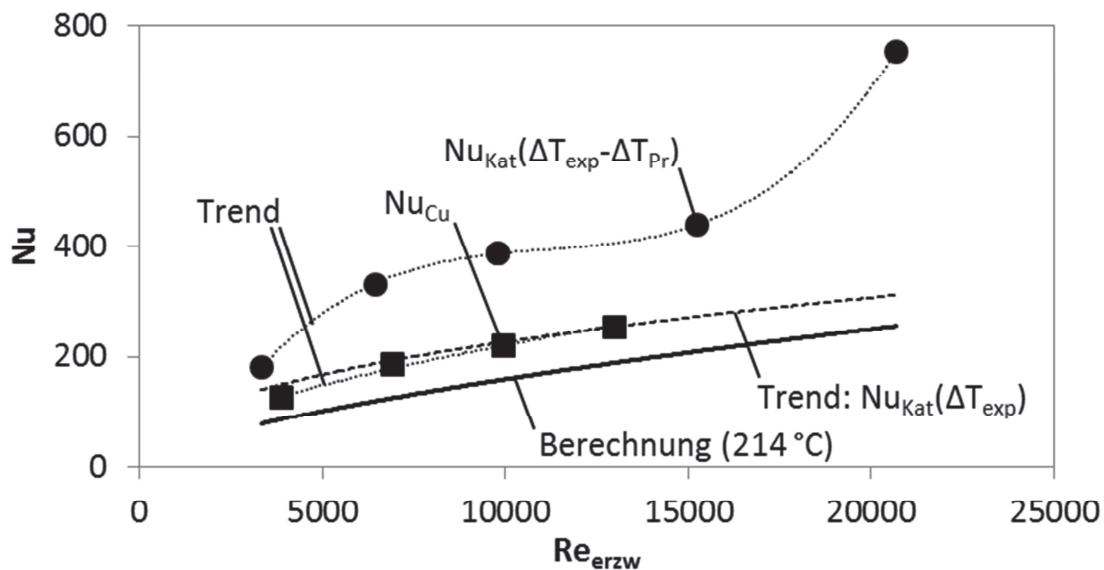
$p_{R,Kat} = 80 \text{ bar}$ ;  $c_{b,H_2} = 849 \text{ mol/m}^3$ ;  $c_{b,C_6H_{12}} = 6556 \text{ mol/m}^3$ .

$Re_{erzw}$	$r_{m,eff} / \text{mol}/(\text{s} \cdot \text{g}_{Kat})$	$\Delta T_{exp} / \text{K}$	$\Delta T_{Pr} / \text{K}$	$c_{s,H_2}^{(10)} / \text{mol/m}^3$
1453	$1,90 \cdot 10^{-5}$	5,9	0,9	739
3113	$2,12 \cdot 10^{-5}$	4,1	0,9	779
5199	$2,74 \cdot 10^{-5}$	4,5	0,9	773

Da eine Blasenbildung mit steigender Temperatur bis hin zum kritischen Punkt erleichtert wird, ist spätestens im Bereich der kritischen Temperatur mit einer starken Blasenbildung zu rechnen. Wie Bild 5.4 zeigt, sind bei einer Bulktemperatur von ca. 213 °C deutliche Effekte auf der Katalysatoroberfläche zu erkennen. Auch die Untersuchung des Wärmeübergangs beim inerten Cu-Pellet mit einer stimulierten Blasenbildung unter Hexendampfdruck bzw. auch unter erhöhtem Druck bei Anwesenheit eines Gases zeigt einen starken Einfluss der Oszillationen auf die Nusselt-Zahl. Folglich dürften die empirischen Korrelationen zur Berechnung der Nusselt-Zahlen bei

<sup>(10)</sup> Berechnet unter der Annahme einer Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport nach Chilton und Colburn

Temperaturen oberhalb von 207 °C keine Übereinstimmung mit den katalytischen Messergebnissen zeigen. Im Gegensatz zu den Versuchen bei 80 °C kann bei diesen hohen Temperaturen schon rein phänomenologisch davon ausgegangen werden, dass die Oberflächenkonzentration der limitierenden Komponente sehr groß ist, da die Reaktionsgeschwindigkeit keine Abhängigkeit von der Umströmungsgeschwindigkeit aufweist (vgl. Bild 5.31). Wiederum sind an dieser Stelle exemplarisch die Ergebnisse bei einem Reaktordruck von 80 bar aufgeführt (Bild 5.33), die Messungen bei einem Druck von 40 bar zeigen ebenfalls ähnliche Resultate.



**Bild 5.33** Ringspaltversuch: Berechnete und experimentell bestimmte Nusselt-Zahlen des katalytischen<sup>(11)</sup> und des inerten (Cu-Pellet) Systems in Abhängigkeit von der Umströmungsgeschwindigkeit bei einer hohen Fluidtemperatur;  
**katalytisches Pellet:**  $p_{R,Kat} = 80 \text{ bar}$ ;  $q_{Kat} \approx 25,8 \text{ kW/m}^2$ ;  $c_{b,H_2} = 1082 \text{ mol/m}^3$ ;  $c_{b,c_6H_6} = 4027 \text{ mol/m}^3$ ; **Cu-Pellet:**  $p_{ThEx,Cu} \approx 71 \text{ bar}$ ;  $q_{Cu} \approx 16,1 \text{ kW/m}^2$ .

Erwartungsgemäß liegen die experimentell bestimmten Nusselt-Zahlen unter Verwendung des Katalysators und ohne Berücksichtigung der Überhitzung des Pellets schon deutlich oberhalb der Berechnung (Abweichung von 20 bis 80 %). Der „untere“ Trend lässt sich allerdings wider Erwarten mit den Ergebnissen des inerten Cu-Pellets (bei unterdrückter Blasenbildung) sehr gut abbilden; eine reine Abhängigkeit vom äußeren Stofftransport wurde aber bereits ausgeschlossen. Bezieht man sinnvollerweise die Überhitzung des Partikels in die Berechnung mit ein, so ergeben sich sehr

<sup>(11)</sup> Im vorliegenden Diagramm wurden zwei unterschiedliche Einsätze zur Realisierung hoher Umströmungsgeschwindigkeiten und somit ein neues Pellet verwendet. Da sowohl der neue Einsatz als auch das neue Pellet unterschiedliche Charakteristika aufweisen, treten geringfügige Unterschiede in der experimentell bestimmten Nusselt-Zahl auf. Diese wurde in Bild 5.33 korrigiert; die entsprechenden nicht korrigierten Werte finden sich im Anhang B.

hohe Nusselt-Zahlen, die um einen Faktor zwei bis drei oberhalb der berechneten Nusselt-Zahlen liegen. Ein Einfluss der Oszillationen auf den externen Wärme- und Stofftransport liegt folglich eindeutig vor.

Tabelle 5.5 zeigt in Übereinstimmung mit dem Verlauf der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit in Bild 5.31, dass bei sehr hohen Fluidtemperaturen und einer intensiven Oszillation die Oberflächenkonzentration vergleichsweise hoch ist. Die über den gesamten Reynolds-Bereich konstante Überhitzung des Pellets ( $\Delta T_{Pr}$ ) spiegelt dies ebenfalls wieder.

**Tabelle 5.5** Gemessene effektive Reaktionsgeschwindigkeit, gemessene Temperaturdifferenz, berechnete Überhitzung des katalytischen Pellets und Oberflächenkonzentration der limitierenden Komponente ( $H_2$ )<sup>(12)</sup> bei einer hohen Temperatur ( $T_b \approx 214$  °C):  $p_{R,Kat} = 80$  bar;  $c_{b,H_2} = 1082$  mol/m<sup>3</sup>;  $c_{b,C_6H_{12}} = 4027$  mol/m<sup>3</sup>.

$Re_{erzw}$	$r_{m,eff} /$ mol/(s·g <sub>Kat</sub> )	$\Delta T_{exp} /$ K	$\Delta T_{Pr} /$ K	$c_{s,H_2}^{(12)} /$ mol/m <sup>3</sup>
3325	$1,02 \cdot 10^{-4}$	27,0	6,9	989
6443	$1,02 \cdot 10^{-4}$	19,2	7,5	1023
9774	$1,13 \cdot 10^{-4}$	18,3	7,5	1029
9798	$1,31 \cdot 10^{-4}$	19,3	7,3	1026
15234	$1,19 \cdot 10^{-4}$	17,0	7,4	1038
20689	$1,28 \cdot 10^{-4}$	13,2	7,1	989

## 5.5 Phänomenologische Interpretation und Vergleich mit anderen Arbeiten

### 5.5.1 Blasenbildungstemperatur

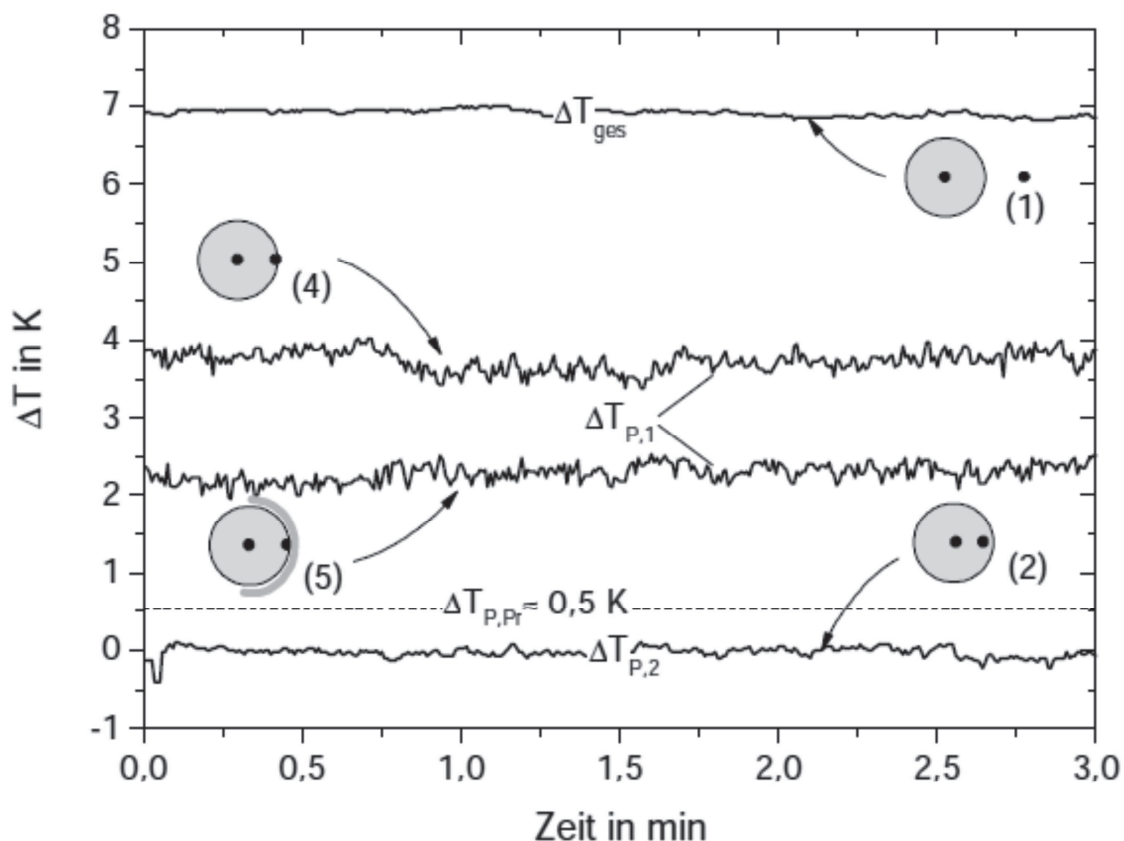
Obwohl die visuellen Untersuchungen (Abschnitt 5.2) eine ausgeprägte Blasenbildung erst ab einer Bulktemperatur oberhalb von 210 °C belegen, können Oszillationen bei geringen Temperaturen nicht ausgeschlossen werden, da sowohl die Prozesse im Inneren des Pellets als auch die Mikrodynamik mit dem bloßen Auge nicht beobachtet werden können. Die Ausführungen in Kapitel 5.1 und 5.3.5 zeigen, dass eine Blasenbildung mit dem verwendeten Katalysator und unter den gewählten Prozessbedingungen prinzipiell schon bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen möglich ist.

In [42] werden verschiedene Anordnungen von Thermoelementen zur Bestimmung der Überhitzung des Pellets (NiSat 200) bei der Hydrierung von 1-Hexen beschrieben (Abb. 5-34). Schon bei einer Bulktemperatur von 100 °C konnten Temperaturschwankungen an der „Oberfläche“ eines katalytischen Pellets gemessen werden (Messanordnung (4) und (5)), was auf das Auftreten von Gas-Dampf-Blasen bzw. den Einfluss

<sup>(12)</sup> Berechnet unter der Annahme einer Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport nach Chilton und Colburn.

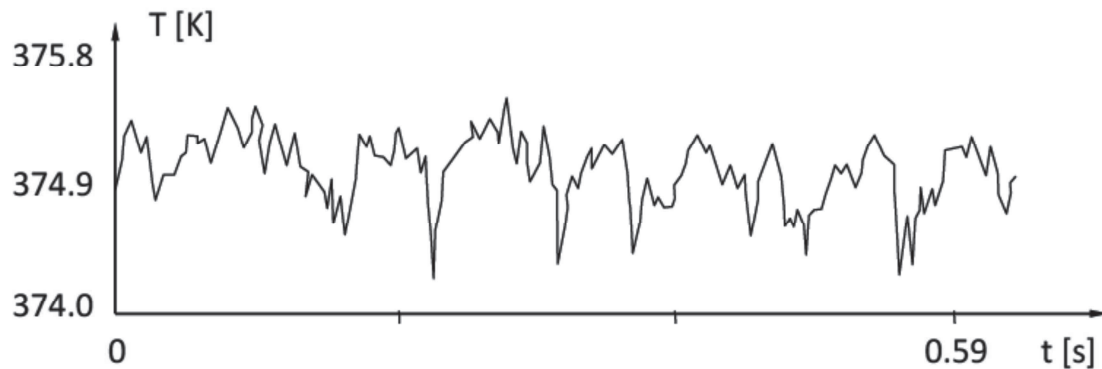
von Oszillationen schließen lässt (vgl. Abb. 5-35). Ein Rauschen des Messsignals kann aufgrund des konstanten Messsignals mit der Messanordnung (1) ausgeschlossen werden.

Weiterhin zeigt Oehmichen in [42], dass die Amplitude des Messsignals bei einer Messung mit Messanordnung (4) und Bulktemperaturen von ca. 180 °C auf bis zu 2 K ansteigt. Der Einfluss der Oszillationen auf die Temperaturschwankungen scheint mit steigender Temperatur folglich deutlich zuzunehmen.



**Bild 5.34** Gemessene Temperaturdifferenz bei unterschiedlichen Anordnungen der Thermoelemente [42]:  $T_b = 100\text{ °C}$ ,  $p_{H_2} = 50\text{ bar}$ ;  $DZ = 1000\text{ U/min}$ ;  $c_{C_6H_{12}} = 7000\text{ mol/m}^3$ .

Ein ähnliches Temperaturverhalten wurde in [62] beobachtet; bei der Temperaturmessung an zwei benachbarten Keimstellen beim Blasensieden von Wasser traten ebenfalls deutliche Temperaturschwankungen auf, die auf die oszillierende Blasenbildung zurückzuführen sind (Abb. 5-35).



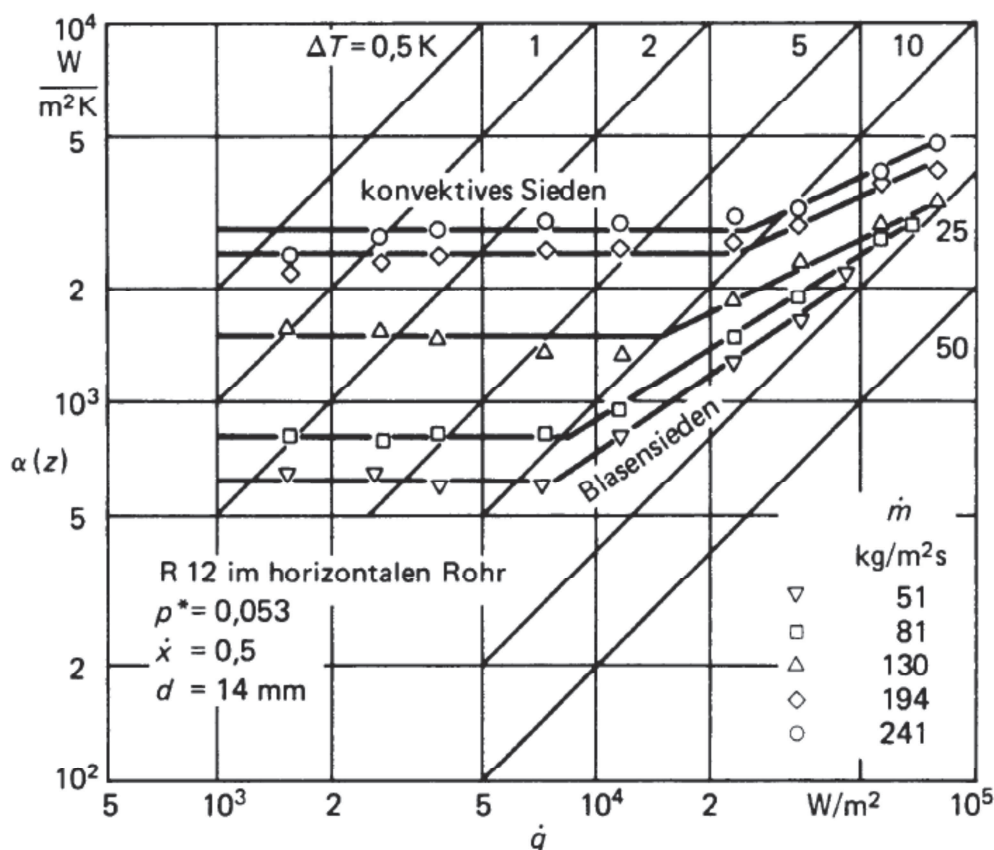
**Bild 5.35** Temperaturschwankungen beim Blasensieden von Wasser an zwei benachbarten Keimstellen im Abstand von 2 mm:  $p = 1$  bar;  $T_b = 100$  °C;  $q = 26,5$  kW/m<sup>2</sup> [62].

### 5.5.2 Auswirkung der Wärmestromdichte auf den Wärmeübergang

Im Zuge der Hexenhydrierung im Rührkessel konnte sehr anschaulich demonstriert werden, dass in einem Temperaturbereich, in dem mit Sicherheit eine Blasenbildung auftritt, der Wärmeübergangskoeffizient eine deutliche Abhängigkeit von der H<sub>2</sub>-Konzentration und somit von der Wärmestromdichte bei gleichbleibenden Umströmungsbedingungen aufweist. Dieses Verhalten wurde in anderen Arbeiten [25] im Zuge von klassischen Siedevorgängen ebenfalls beobachtet (Bild 5.36).

Bei niedrigen Temperaturen, bei denen keine ausgeprägte Blasenbildung im Zuge der Hydrierreaktion auftreten sollte, wurde hingegen über einen weiten Konzentrationsbereich ein konstanter Wärmeübergangskoeffizient bestimmt. Bild 5.36<sup>(13)</sup> zeigt, dass dies ein typisches Verhalten des sogenannten konvektiven Siedens ist.

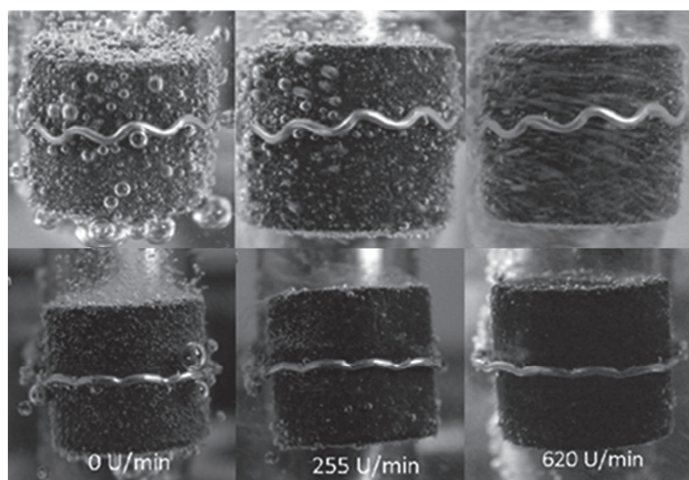
<sup>(13)</sup> Zur Begrifflichkeit in Bild 5.36 [25]: Beim konvektiven Sieden „reicht die Übertemperatur der an der Wand vorhandenen Flüssigkeit nicht mehr aus, um die Bedingungen zum Aktivieren der Keimstellen und zur Blasenbildung zu erfüllen. Es kommt daher zum Verdampfen an der Phasengrenzfläche Flüssigkeit-Dampf“. „Bei Verdampfungsvorgängen im Blasensiedebereich ist der Wärmetransport bestimmt durch Keimstellenaktivierung, Blasenwachstum und Ablösung



**Bild 5.36** Umfangsgemittelter Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit von der Wärmestromdichte (Messung mit dem Kältemittel R12 im horizontalen Rohr) [25].

### 5.5.3 Auswirkung von Oszillationen auf den Wärme- und Stofftransport

In den vorausgegangenen Abschnitten konnte eindeutig belegt werden, dass bei der Hexenhydrierung der Einfluss der Umströmungsgeschwindigkeit auf den äußeren Stofftransport mit steigender Fluidtemperatur abnimmt und bei nahkritischen Tem-



**Bild 5.37** Blasenbildung bei der  $H_2O_2$ -Zersetzung:  $T_b = 25\text{ °C}$ ;  $DZ = 0 - 255 - 620\text{ U/min}$ ; oben:  $c_{H_2O_2} = 30\text{ %}$ ; unten:  $c_{H_2O_2} = 0,5\text{ %}$  [42].

peraturen keine Rolle mehr spielt. Im Bereich hoher Temperaturen ist die gemessene effektive Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Reynolds-Zahl, da aufgrund starker Oszillationen die Oberflächenkonzentration sehr hoch ist und sich vergleichsweise kleine Änderungen der Oberflächenkonzentration nicht in einem messbaren Maße auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit auswirken. Dementgegen zeigt die ge-



gemessene Temperaturdifferenz zwischen dem Pelletzentrum und der fluiden Bulkphase im gesamten Temperaturbereich eine deutliche Abhängigkeit von der Umströmungsgeschwindigkeit. Ausgehend von der Annahme, dass sich die Wärmeleitfähigkeit der äußeren Grenzschicht im Mittel aus der Wärmeleitfähigkeit der flüssigen und der dampfförmigen Phase zusammensetzt, wobei die Leitfähigkeit der Dampfphase geringer ist, könnten möglicherweise Blasenabrisseffekte hierfür die Ursache sein. Bei höheren Fluidgeschwindigkeiten reißen die Blasen schon bei kleinen Durchmessern ab, und die durchschnittliche Wärmeleitfähigkeit ist somit größer als bei niedrigen Geschwindigkeiten, da der Dampfanteil in der Grenzschicht geringer ist. Infolge der ansteigenden Wärmeleitfähigkeit sinkt die gemessene Temperaturdifferenz. Darüber hinaus wirkt sich die aufzubringende Verdampfungsenthalpie auf die Pellettemperatur aus; bei einer höheren Blasenbildungsfrequenz wird dem Pellet mehr Energie entzogen. Eine Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport liegt bei der Hexenhydrierung (bei hohen Temperaturen) folglich nicht vor.

Da bei Reaktionen mit einer Gasproduktion die gleichen Transportprozesse, allerdings mit anderer Ursache auftreten, wird in obigem Zusammenhang die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Vergleichsreaktion herangezogen.

Die Vorgänge bei der Blasenbildung innerhalb des Porensystems entsprechen denen von exothermen Reaktionen mit dem Unterschied, dass der zur Blasenbildung bzw. zum Blasenwachstum zu kompensierende Kapillardruck durch eine Übersättigung der Flüssigphase mit der entstehenden gasförmigen Komponente ( $\text{O}_2$ ) bereitgestellt wird. Da die intrinsische Kinetik der Zersetzungsreaktion eine Ordnung von eins bzgl. der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration aufweist, erhöht sich durch eine Erhöhung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration die effektive Reaktionsrate und somit die zur Blasenbildung notwendige Sauerstoffkonzentration in der Flüssigphase innerhalb des Katalysatorpellets. Die Blasenbildung wird folglich umso intensiver je höher die Eduktkonzentration ist, wie in Bild 5.37 ersichtlich. Im Zusammenhang mit einer Blasenbildung kommt eine Konzentrationserhöhung bei der Zersetzungsreaktion folglich einer Temperaturerhöhung bei der Hydrierreaktion gleich. Im Gegensatz zur Hydrierreaktion kann bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid die Bildung von Gasblasen aufgrund der moderaten Prozessbedingungen visuell eindeutig gezeigt werden (Bild 5.37).

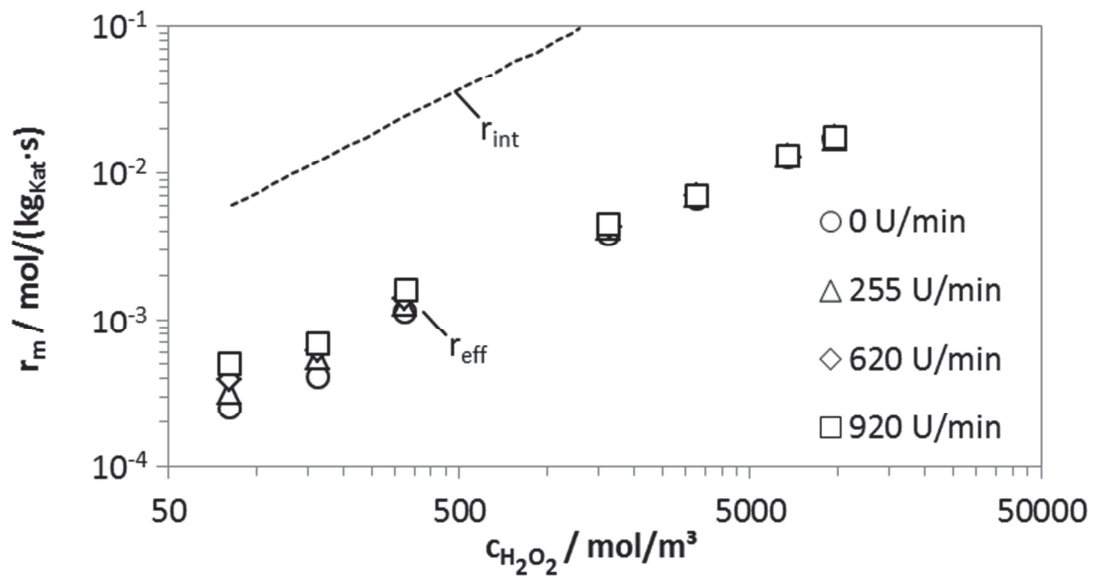
Die reaktionstechnischen Untersuchungen von Oehmichen [42]<sup>(14)</sup> zur Zersetzung von Wasserstoffperoxid wurden in einem Rührkesselreaktor aus Glas durchgeführt.

---

<sup>(14)</sup> Die in den Bildern 5.38 bis 5.40 dargestellten Werte wurden aus der entsprechenden Veröffentlichung mit dem Programm „Plot Digitizer“ ausgelesen, weshalb geringfügige Abweichungen zu den Originalbildern auftreten können.



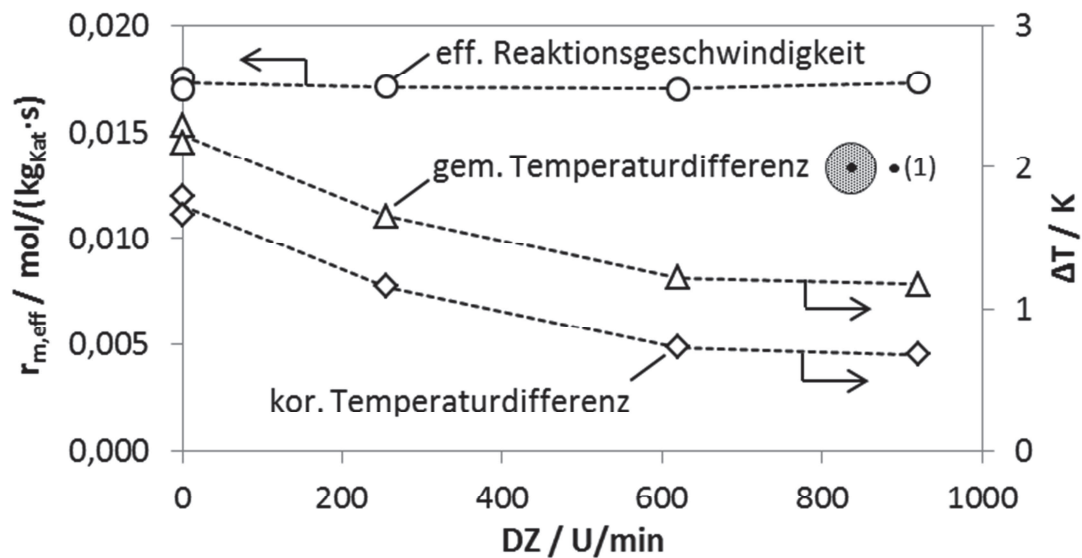
Bild 5.38 zeigt eine Gegenüberstellung der intrinsischen mit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzungsreaktion.



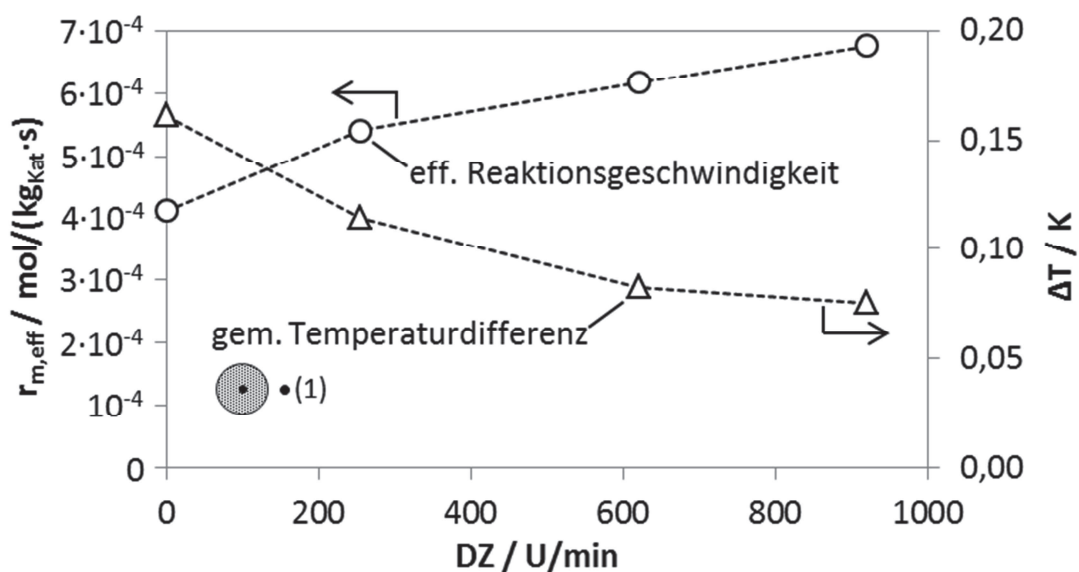
**Bild 5.38** Intrinsische und effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung in Abhängigkeit von der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration und der Rührerdrehzahl:  $T_b = 25^\circ\text{C}$  [42].

Wie bei der Hexenhydrierung liegt die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung deutlich über der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit, was wiederum auf eine externe Stofftransportlimitierung hinweist. Im Bereich geringer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen kann ein Einfluss der Rührerdrehzahl beobachtet werden, wohingegen dieser Einfluss mit steigender Konzentration und verstärkter Blasenbildung abnimmt.

Eine Gegenüberstellung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperaturdifferenz zwischen Pelletzentrum und Bulkphase zeigt eine weitere Gemeinsamkeit der Transportprozesse bei der Hexenhydrierung und der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung auf. Obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen unabhängig von der Reynolds-Zahl ist, weist die Temperaturdifferenz eine klare Abhängigkeit von der Umströmungsgeschwindigkeit auf (Bild 5.39). Bei geringen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen kann hingegen ein qualitativ klassisches Verhalten von Reaktionsgeschwindigkeit und Überhitzung beobachtet werden, obwohl eine Blasenbildung auftritt (Bild 5.40).



**Bild 5.39** Effektive Reaktionsgeschwindigkeit und Temperaturdifferenz zwischen Partikelzentrum und Bulkphase bei der  $H_2O_2$ -Zersetzung:  $c_{b,H_2O_2} = 30$  Gew.%;  $T_b = 25$  °C [42].



**Bild 5.40** Effektive Reaktionsgeschwindigkeit und Temperaturdifferenz zwischen Partikelzentrum und Bulkphase bei der  $H_2O_2$ -Zersetzung:  $c_{b,H_2O_2} = 0,5$  Gew.%;  $T_b = 25$  °C [42].

Oehmichen stellt in seiner Dissertation [42] außerdem einen Zusammenhang zwischen den experimentell bestimmten Nusselt-Zahlen, den nach klassischen Analogien bestimmten Sherwood-Zahlen und einem damit berechneten externen Nutzungsgrad her. Im Fall von hohen  $H_2O_2$ -Konzentrationen und unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung (welche auch experimentell gezeigt wurde) sollte sich mit der klassischen Beschreibung der Reaktion eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit

steigender Drehzahl (um 13 % von 0 U/min zu 920 U/min) ergeben. Dies war experimentell aber nicht nachzuweisen.

Bei niedrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen erwies sich die Berechnung des Stofftransportes über den experimentell bestimmten Wärmetransport nicht als sinnvoll, da die sich ergebenden Reynolds-Zahlen offensichtlich zu niedrig waren. Weiterhin zeigte sich, dass der berechnete externe Nutzungsgrad deutlich geringer ist als der experimentell bestimmte Nutzungsgrad. Hierbei wird deutlich, dass konventionelle Ansätze zur Beschreibung von Reaktionen mit einer Gas- und Dampfblasenbildung nicht angewandt werden können.

Die obige Diskussion bestärkt die Annahme einer Blasenbildung bei exothermen Reaktionen, ggf. schon bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen und zeigt weiterhin, dass bei der Anwendung konventioneller Ansätze höchste Vorsicht geboten ist.

## **5.6 Interpretation nach klassischen Modellen**

Übereinstimmungen und Abweichungen des realen Verhaltens dreiphasig katalysierter Reaktionen von den klassischen Modellvorstellungen können auf unterschiedliche Weise herausgearbeitet werden. In jedem Fall müssen sowohl der innere Stoff- und Wärmetransport in Verbindung mit der chemischen Reaktion als auch der äußere Stoff- und Wärmetransport gleichermaßen berücksichtigt werden.

Zunächst bietet es sich daher an, aus den theoretischen Ansätzen sowohl zur Bestimmung des externen Wärme- und Stofftransports als auch zur Beschreibung der Vorgänge im Inneren des Pellets mit dem Modell von Thiele und Zeldovich, für die jeweiligen Prozessbedingungen die entsprechenden Wertepaare der Oberflächenkonzentrationen von Hexen und von Wasserstoff zu ermitteln. Mit diesen berechneten Oberflächenkonzentrationen kann dann – mit einem der Ansätze – die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet und den experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten gegenübergestellt werden (Abschnitt 5.6.1).

Um fehlerhafte Modellannahmen noch deutlicher hervorzuheben, können in einem weiteren Schritt über die Kombination der experimentell bestimmten Sherwood-Zahlen und der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten wiederum entsprechende Oberflächenkonzentrationen ermittelt werden. Die nach dem Thiele-Modell berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten werden dann mit den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten verglichen (Abschnitt 5.6.2).

### **5.6.1 Bestimmung der Oberflächenkonzentrationen über konventionelle Modelle**

Ausgehend von einem einfachen Thiele-Modell (vgl. Abschnitt 2.1.2.3) zur Beschreibung des Zusammenspiels von Diffusionseffekten und chemischer Reaktion sowie der

Sherwood-Zahl zur Berechnung des externen Stofftransportes können Konzentrationen an der Oberfläche des Pellets z.B. grafisch ermittelt werden. Den verwendeten Sherwood-Zahlen liegt an dieser Stelle die Annahme der Analogie von Wärme- und Stofftransport zugrunde<sup>(15)</sup>. Bild 5.41 stellt die Zusammenhänge grafisch dar und die Gleichungen 5.10 bis 5.15 zeigen die theoretischen Zusammenhänge des aufgezeigten Verfahrens. Aus Gleichung 5.10 wird deutlich, dass sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeit sowohl über den Porennutzungsgrad und die entsprechenden Oberflächenkonzentrationen als auch über den äußeren Stofftransport darstellen lässt:

$$r_{m,eff} = \beta_i \cdot A_m \cdot (c_{b,i} - c_{s,i}) = \eta_{Pore} \cdot k_m \cdot c_{s,C_6H_{12}}^{0,65} \cdot c_{s,H_2}^{0,58} \quad (5.10)$$

Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta_i$  lässt sich hierbei über die experimentell bzw. iterativ bestimmten Nusselt-Zahlen  $Nu_{it}$  ermitteln

$$\beta_i = \frac{Sh_i \cdot D_i}{d_c} = \frac{Nu_{it} \cdot \left(\frac{Sc_i}{Pr}\right)^{1/3} \cdot D_i}{d_c} = \frac{Nu_{it} \cdot \left(\frac{\lambda_{C_6H_{12}}}{\rho_{C_6H_{12}} \cdot c_{p,C_6H_{12}}}\right)^{1/3} \cdot D_i^{2/3}}{d_c} \quad (5.11)$$

und der Porennutzungsgrad errechnet sich über den modifizierten Thiele-Modul:

$$\eta_{Pore} = \frac{1}{\phi_{mod,H_2}} = \frac{3}{r_p} \cdot \sqrt{\frac{2}{n+1} \cdot \frac{D_{eff,H_2}}{k_v \cdot c_{s,C_6H_{12}}^m \cdot c_{s,H_2}^{n-1}}} \quad (5.12)$$

Der wechselseitige Zusammenhang zwischen der Wasserstoff- und der Hexenkonzentration ist in Gleichung 5.13 und 5.14 aufgeführt:

$$r_{m,eff} = \beta_{H_2} \cdot A_m \cdot (c_{b,H_2} - c_{s,H_2}) = \beta_{C_6H_{12}} \cdot A_m \cdot (c_{b,C_6H_{12}} - c_{s,C_6H_{12}}) \quad (5.13)$$

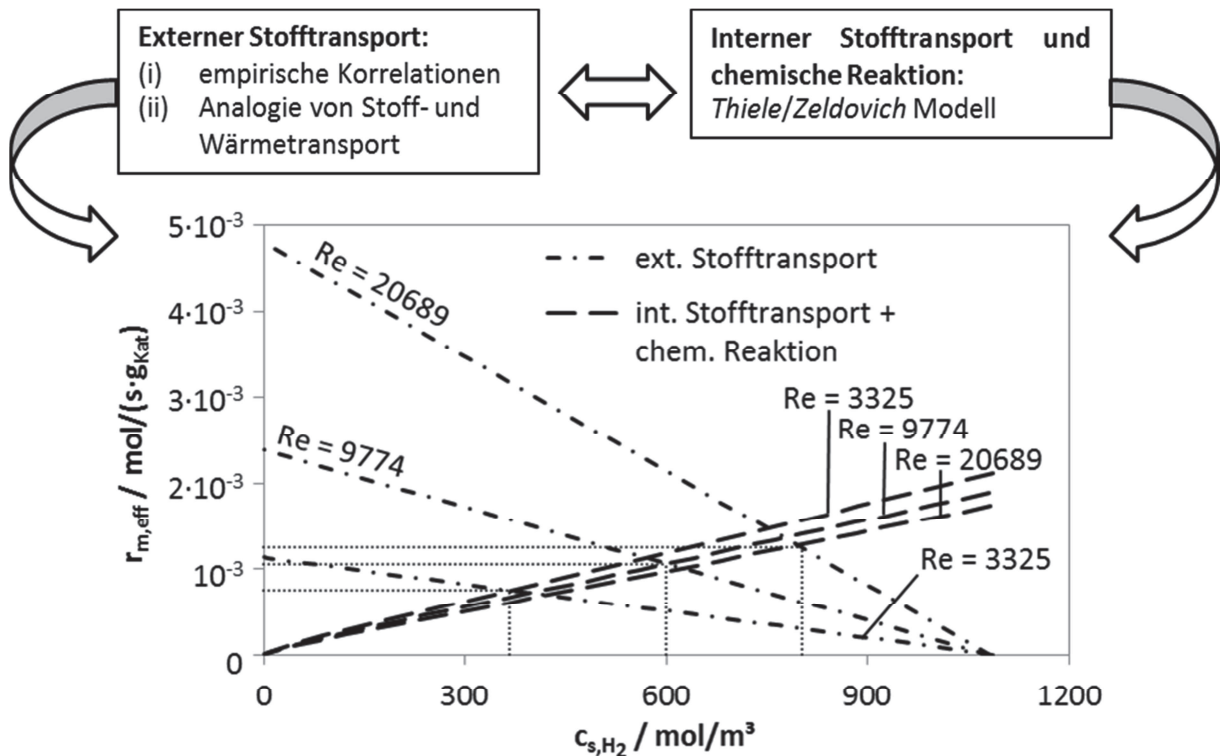
$$c_{s,C_6H_{12}} = c_{b,C_6H_{12}} - \left(\frac{D_{H_2}}{D_{C_6H_{12}}}\right)^{2/3} \cdot (c_{b,H_2} - c_{s,H_2}) \quad (5.14)$$

Stellt man Gleichung 5.13 nach der Oberflächenkonzentration von Hexen um (Gleichung 5.14) und fügt diesen Zusammenhang in Gleichung 5.15 ein, so erhält man einen formalen Zusammenhang zur Bestimmung der Oberflächenkonzentration von Wasserstoff bzw. von Hexen.

$$\beta_{H_2} \cdot A_m \cdot (c_{b,H_2} - c_{s,H_2}) = \eta_{Pore} \cdot k_m \cdot c_{s,C_6H_{12}}^{0,65} \cdot c_{s,H_2}^{0,58} \quad (5.15)$$

<sup>(15)</sup> Im Fall der Ringspaltversuche könnten auch konventionelle Korrelationen zur Berechnung der Sherwood-Zahl herangezogen werden.

Mit Hilfe eines grafischen Verfahrens, wie es in Bild 5.41 exemplarisch für ausgewählte Versuche bei einer Temperatur von ca. 215 °C dargestellt ist, lassen sich die Oberflächenkonzentrationen ermitteln, die die Gleichung 5.15 erfüllen. Der Schnittpunkt der Kurve, die den äußeren Stofftransport beschreibt (linke Seite der Gleichung 5.15) mit der Kurve, die den inneren Stofftransport und die chemische Reaktion beschreibt (rechte Seite der Gleichung 5.15), entspricht der berechneten effektiven Reaktionsgeschwindigkeit und der dazugehörigen Oberflächenkonzentration an  $H_2$  bzw. indirekt (Gleichung 5.13) an 1-Hexen.



**Bild 5.41** Exemplarische Darstellung zur grafischen Ermittlung der Oberflächenkonzentration  $c_{s,H_2}$  und der entsprechenden effektiven Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{m,eff}$  in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl:  $T_b = 215$  °C;  $p_R = 80$  bar;  $c_{b,H_2} \approx 1083$  mol/m<sup>3</sup>;  $c_{b,C_6H_{12}} \approx 4043$  mol/m<sup>3</sup>.

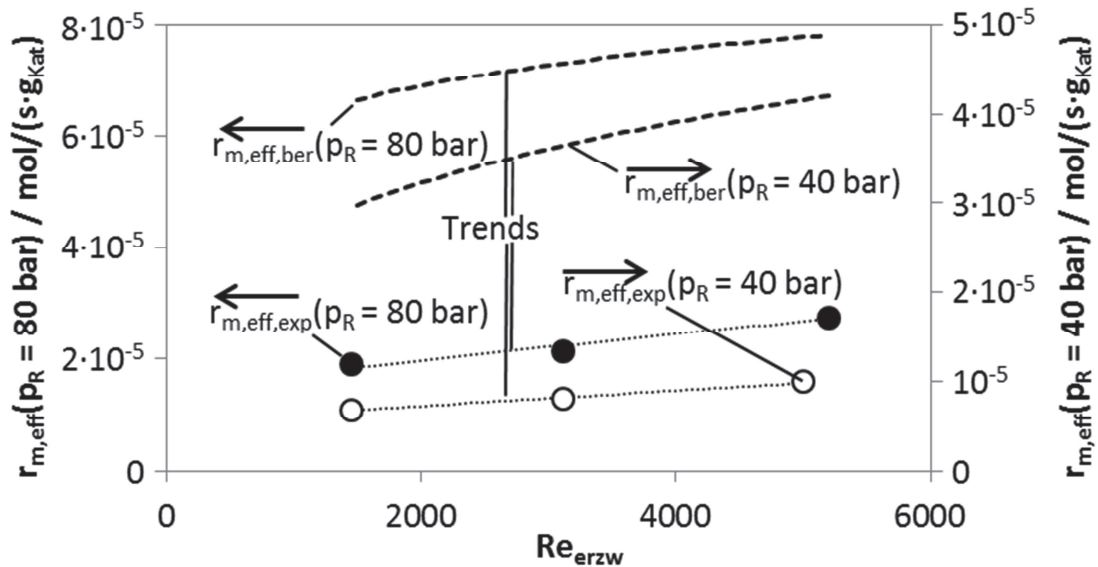
Für die bereits vorgestellten Ringspaltversuche bei einem Reaktordruck von 80 bar sind die entsprechenden Konzentrationsverhältnisse in Tabelle 5.6 dargestellt. Sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Temperaturen treten in der Theorie externe Stofftransporteffekte auf, da die Oberflächenkonzentrationen in allen Fällen deutlich unterhalb der Bulkkonzentrationen liegen und mit größer werdender Reynolds-Zahl ansteigen.

**Tabelle 5.6** Ringspaltversuche: Bulk- und Oberflächenkonzentrationen von Wasserstoff und Hexen in Abhängigkeit von der Fluidtemperatur und der Umströmungsgeschwindigkeit:  $T_b = 79$  bzw.  $215\text{ °C}$ ;  $p_R = 80\text{ bar}$ .

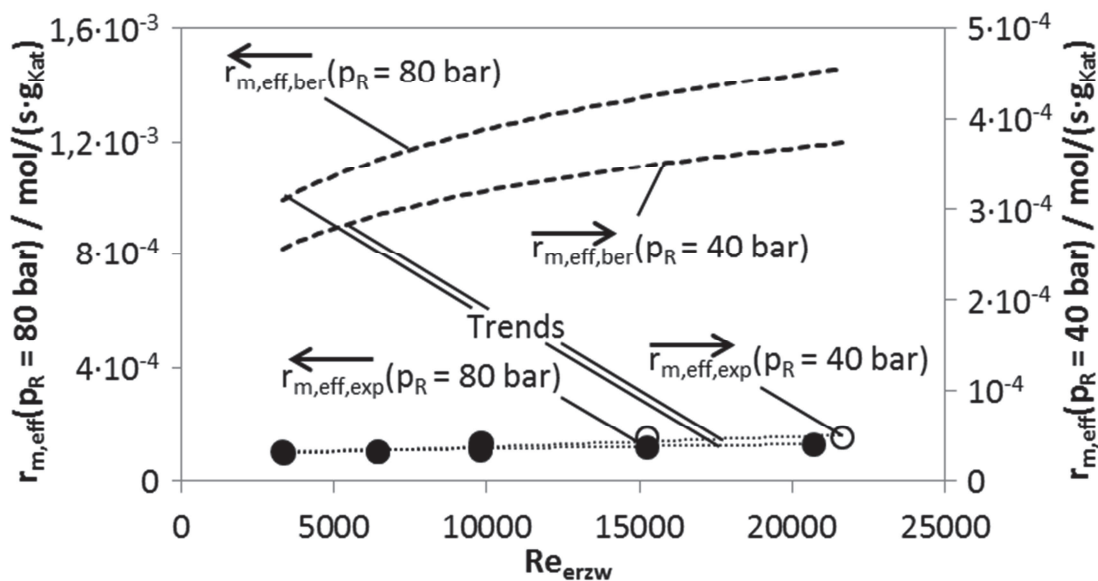
$Re_{erzw}$	$T_b / \text{°C}$	$c_{b,H_2} / \text{mol/m}^3$	$c_{b,C_6H_{12}} / \text{mol/m}^3$	$c_{s,H_2} / \text{mol/m}^3$	$c_{s,C_6H_{12}} / \text{mol/m}^3$
1453	79	848	6633	496	5763
3113	79	848	6601	618	6033
5199	79	850	6434	645	5929
3325	216	1087	4135	367	2357
6443	215	1078	4012	548	2703
9774	215	1080	4015	600	2829
9798	216	1083	3980	610	2812
15234	214	1084	4041	652	2976
20689	212	1082	3980	795	3271

Die Bilder 5.42 und 5.43 zeigen sowohl die berechneten als auch die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten bei hohen und niedrigen Bulktemperaturen und einem Gesamtdruck von 40 bzw. 80 bar. Schon bei der vergleichsweise niedrigen Temperatur von  $79\text{ °C}$  liegen die Werte der berechneten Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 2,8 bis 4,6 oberhalb der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit. Allerdings nimmt die Abweichung mit steigender Temperatur erwartungsgemäß deutlich zu und liegt bei ca.  $214\text{ °C}$  bei einem Faktor von 7,2 bis 11,6.

Weiterhin zeigt Bild 5.43, dass die Reaktionsgeschwindigkeit theoretisch auch bei hohen Bulktemperaturen von ca.  $214\text{ °C}$  mit ansteigender Reynolds-Zahl zunehmen müsste; eine relative Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeiten und den dazugehörigen Reynolds-Zahlen verdeutlichen diesen Sachverhalt (Bild 5.44). Hierbei werden die Reaktionsgeschwindigkeiten in Relation zur niedrigsten Reaktionsgeschwindigkeit der jeweiligen Versuchsreihe gesetzt und dieses Verhältnis über die entsprechende normierte Reynolds-Zahl aufgetragen. Der Übersichtlichkeit halber sind in Bild 5.44 ausschließlich die Versuche bei einem Reaktordruck von 80 bar dargestellt – die Versuche bei 40 bar zeigen jedoch ein ähnliches Verhalten.



**Bild 5.42** Ringspaltversuche: Berechnete (Gleichung 5.10) effektive und gemessene effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen:  $T_b = 79^\circ\text{C}$ ;  $p_R = 80$  bzw.  $40 \text{ bar}$ ;  $c_{b,H_2} = 850$  bzw.  $415 \text{ mol}/\text{m}^3$ ;  $c_{b,C_6H_{12}} \approx 6566 \text{ mol}/\text{m}^3$ .

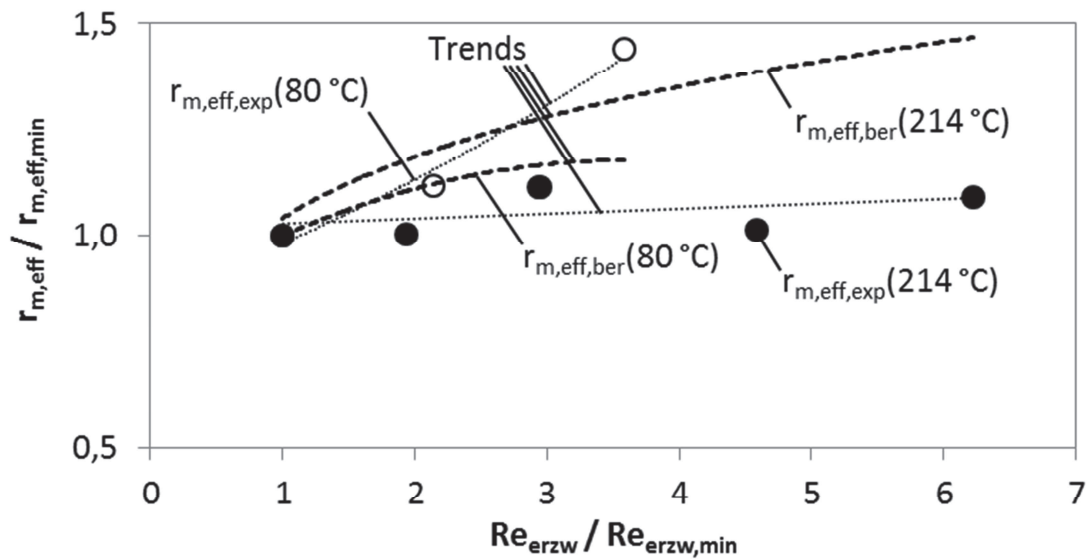


**Bild 5.43** Ringspaltversuche: Berechnete (Gleichung 5.10) effektive und gemessene effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen:  $T_b = 214^\circ\text{C}$ ;  $p_R = 80$  bzw.  $40 \text{ bar}$ ;  $c_{b,H_2} \approx 1082$  bzw.  $287 \text{ mol}/\text{m}^3$ ;  $c_{b,C_6H_{12}} \approx 4109 \text{ mol}/\text{m}^3$ .

Bild 5.44 verdeutlicht, dass die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Reynolds-Zahl theoretisch mit steigender Bulktemperatur zunehmen sollte. Bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  hängt die experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit sogar stärker vom externen Stofftransport ab als es die theoretischen Berechnungen erwarten lassen. Bei hohen Temperaturen liegt erwartungsgemäß genau gegenteiliges Verhalten vor. Die Berechnungen deuten auf einen sehr betonten Einfluss der



Reynolds-Zahl hin, wohingegen die Messungen im Rahmen der Genauigkeit so gut wie keine Abhängigkeit zeigen.



**Bild 5.44** Ringspaltversuche: Relative Darstellung der berechneten und der gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit:  $T_b \approx 80$  bzw.  $215$  °C;  $p_R = 80$  bar;  $c_{b,H_2} \approx 850$  bzw.  $1082$  mol/m<sup>3</sup>;  $c_{b,C_6H_{12}} \approx 6566$  bzw.  $4109$  mol/m<sup>3</sup>.

Die obigen Ausführungen zeigen, dass schon bei geringen Temperaturen von ca. 80 °C eine genaue Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit über den Thiele-Modul nicht möglich ist und zu große Werte - allerdings in der gleichen Größenordnung - berechnet werden. Evtl. kommen hier die geometrische Abweichung des Zylinders von der Kugelform, die bei der Berechnung des Porennutzungsgrades angenommen wurde, und die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Häufigkeitsfaktors, der Aktivierungsenergie und der Ordnungen der jeweiligen Komponenten zum Tragen. Weiterhin wurde bei der Bestimmung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit lediglich ein einzelnes Pellet verwendet, welches unter Umständen Abweichungen von den charakteristischen Eigenschaften wie Porosität, Metallgehalt usw. aufweist. Dennoch kann mit konventionellen Methoden eine Reynolds-Abhängigkeit bei 80 °C qualitativ bestätigt werden, wohingegen bei 215 °C die ermittelten Oberflächenkonzentrationen nicht den realen Konzentrationsverhältnissen entsprechen können. Die experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit wird nicht oder nur sehr geringfügig von einer externen Limitierung beeinflusst und die Oberflächenkonzentrationen sollten somit in erster Näherung den Bulkkonzentrationen entsprechen. Diese Analyse zeigt, dass zumindest bei hohen Temperaturen und entsprechenden Prozessbedingungen sowohl im Inneren des Pellets als auch in seiner äußeren Grenzschicht andere als die konventionellen Transportprozesse auftreten, die die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich beeinflussen.

### 5.6.2 Bestimmung der Oberflächenkonzentration auf Basis der gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass mit den berechneten Oberflächenkonzentrationen die gemessene effektive Reaktionsgeschwindigkeit nur sehr ungenau wiedergegeben werden kann. In diesem Abschnitt wird daher versucht eine mögliche fehlerhafte Modellannahme zu identifizieren.

Zunächst werden hierzu die Sherwood-Zahlen  $Sh_i$  über die experimentell ermittelten Nusselt-Zahlen  $Nu_{it}$  unter Annahme der Analogie von Wärme- und Stofftransport berechnet (Gleichung 5.16) und die Oberflächenkonzentrationen nach Gleichung 5.17 ermittelt:

$$Sh_i = Nu_{it} \cdot \left( \frac{Sc_i}{Pr} \right)^{1/3} \quad (5.16)$$

$$c_{s,i} = c_{b,i} - \frac{r_{m,eff} \cdot d_c}{Sh_i \cdot D_i \cdot A_m} \quad (5.17)$$

Mit diesen Oberflächenkonzentrationen können dann die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten über den Thiele-Modul mit den folgenden Gleichungen berechnet und den gemessenen Werten gegenübergestellt werden:

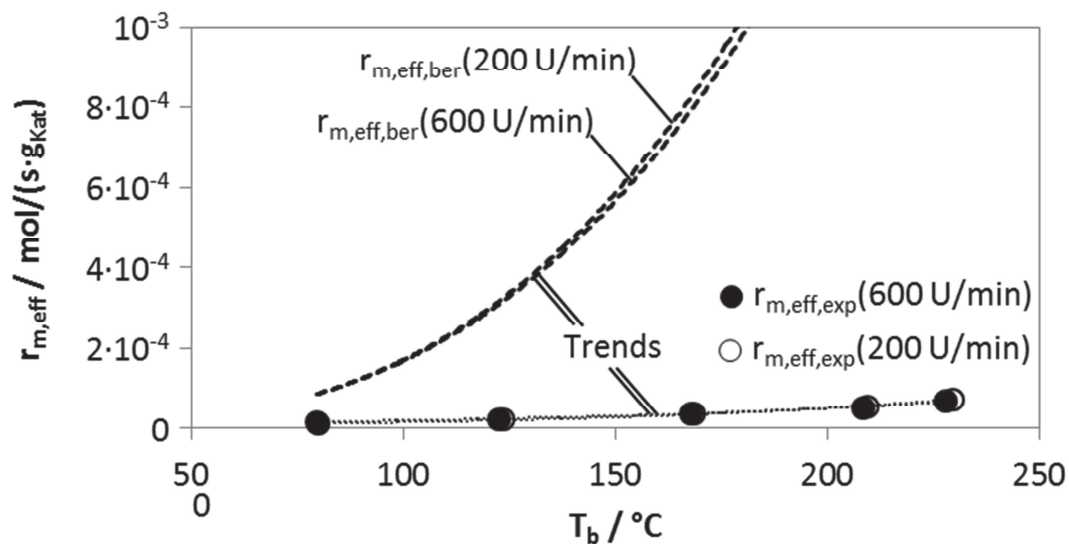
$$r_{eff,v} = \eta_{Pore,i} \cdot k_v \cdot (T_p) \cdot c_{s,C_6H_{12}}^m \cdot c_{s,H_2}^n \quad (5.18)$$

$$\eta_{Pore,H_2} = \frac{1}{\phi_{mod,H_2}} = \frac{3}{r_p} \cdot \sqrt{\frac{2}{n+1} \cdot \frac{D_{eff,H_2}}{k_v \cdot c_{s,C_6H_{12}}^m \cdot c_{s,H_2}^{n-1}}} \quad (5.19)$$

Um den Einfluss der Bulktemperatur auf das Reaktionsverhalten zu demonstrieren, werden an dieser Stelle die Rührkesselversuche vorgestellt. Tabelle 5.7 zeigt hierzu die entsprechenden Konzentrationsverhältnisse. Ein Vergleich der Tabelle 5.6 mit Tabelle 5.7 zeigt, dass die Oberflächenkonzentrationen bei vorliegender Methodik sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Temperaturen deutlich größer ausfallen. Die oben getroffene Annahme, dass die Oberflächenkonzentrationen bei hohen Temperaturen sehr groß sein müssen, wird durch dieses Ergebnis zwar bestätigt, jedoch liegt die berechnete Reaktionsgeschwindigkeit schon bei Temperaturen von ca. 80 °C mit einem Faktor 5 bis 8 (je nach Drehzahl) deutlich oberhalb der gemessenen Werte. Erwartungsgemäß nimmt die Abweichung mit steigender Temperatur stark zu und bei sehr hohen Temperaturen liegt eine Diskrepanz von bis zu einem Faktor 31 vor (Bild 5.45).

**Tabelle 5.7:** Rührkesselversuche: Oberflächen- und Bulkkonzentrationen in Abhängigkeit von der Drehzahl und der Bulktemperatur:  $T_b = 79$  bis  $229$  °C.

$T_b / ^\circ\text{C}$	$c_{b,\text{H}_2} / \text{mol/m}^3$	$c_{s,\text{H}_2} / \text{mol/m}^3$	$c_{b,\text{C}_6\text{H}_{12}} / \text{mol/m}^3$	$c_{s,\text{C}_6\text{H}_{12}} / \text{mol/m}^3$	Drehzahl / U/min
79,7	851	741	6627	6354	200
123,5	1033	925	5630	5363	200
168,2	1135	1038	5243	5001	200
209,4	1098	1039	4313	4166	200
229,3	1011	972	3886	3790	200
79,4	850	787	6229	6074	600
122,3	1028	972	5766	5626	600
167,7	1135	1093	5199	5094	600
208,4	1101	1081	4386	4336	600
227,9	1019	1005	3958	3922	600

**Bild 5.45** Rührkesselversuche: Gemessene und berechnete effektive Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Bulktemperatur und der Drehzahl:  $DZ = 200$  und  $600$  U/min;  $p_R = 80$  bar; weitere Angaben und Annahmen siehe Tabelle 5.7.

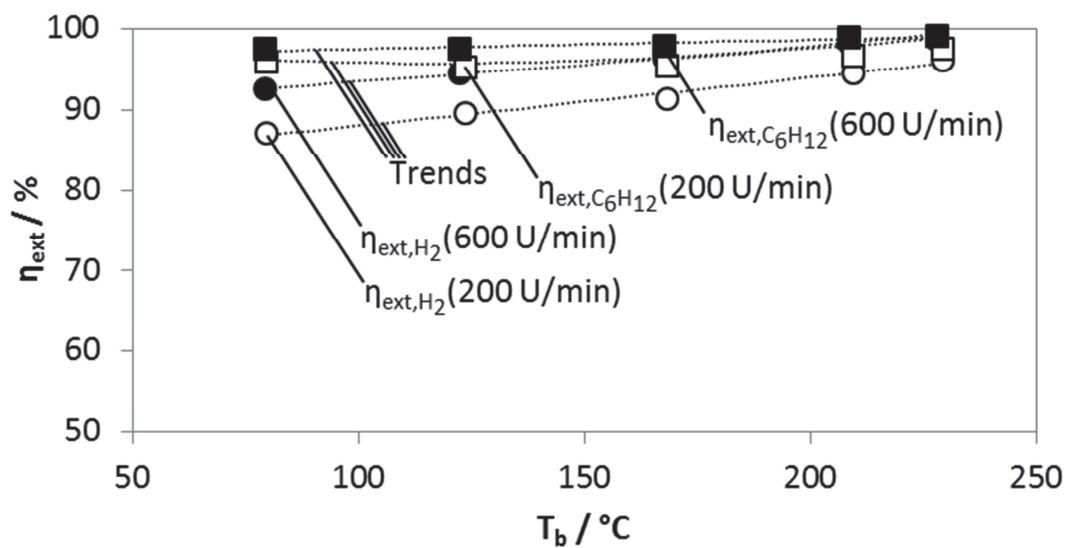
Die Gegenüberstellung der gemessenen und der berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten zeigt, dass einerseits die Annahme einer Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport auch schon bei sehr niedrigen Temperaturen fraglich ist und weiterhin mit ansteigender Temperatur Transportprozesse auftreten, die mit dem klassischen Thiele-Modell nicht zu beschreiben sind.

In Kapitel 5.3.5 wird gezeigt, dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei  $T_b = 80$  °C von der Rührerdrehzahl abhängt. Die hier berechneten Werte zeigen dieses Verhalten selbst bei hohen Temperaturen nicht, da sich durch die oben beschriebene

Vorgehensweise sehr große Sherwood-Zahlen und somit auch große Oberflächenkonzentrationen ergeben. Betrachtet man die Konzentrationsverhältnisse bei 80 °C und unterschiedlicher Rührerdrehzahl (Tabelle 5.7), so kann man sehen, dass der Unterschied in den H<sub>2</sub>-Oberflächenkonzentrationen ( $\Delta c_{s,H_2} = 46 \text{ mol/m}^3$ ) lediglich etwa 6 % der absoluten Oberflächenkonzentration beträgt. Im Fall der Hexenkonzentration ( $\Delta c_{s,C_6H_{12}} = 280 \text{ mol/m}^3$ ) sind es lediglich 4 %. Das betrachtete Verhältnis von Konzentrationsunterschied zu absoluter Oberflächenkonzentration sinkt hierbei mit steigender Bulktemperatur. Im gesamten Temperaturbereich sind daher sehr hohe externe Wirkungsgrade zu erwarten, die mit steigender Temperatur und größer werdender Umströmungsgeschwindigkeiten gegen 100 % tendieren.

Der externe Nutzungsgrad [42] ist hierbei als das Verhältnis von Oberflächenkonzentration zur Bulkkonzentration der jeweiligen Komponente definiert (Gleichung 5.20) und in Bild 5.46 grafisch für einen Gesamtdruck von 80 bar dargestellt:

$$\eta_{ext,i} = \frac{c_{s,i}}{c_{b,i}} \quad (5.20)$$

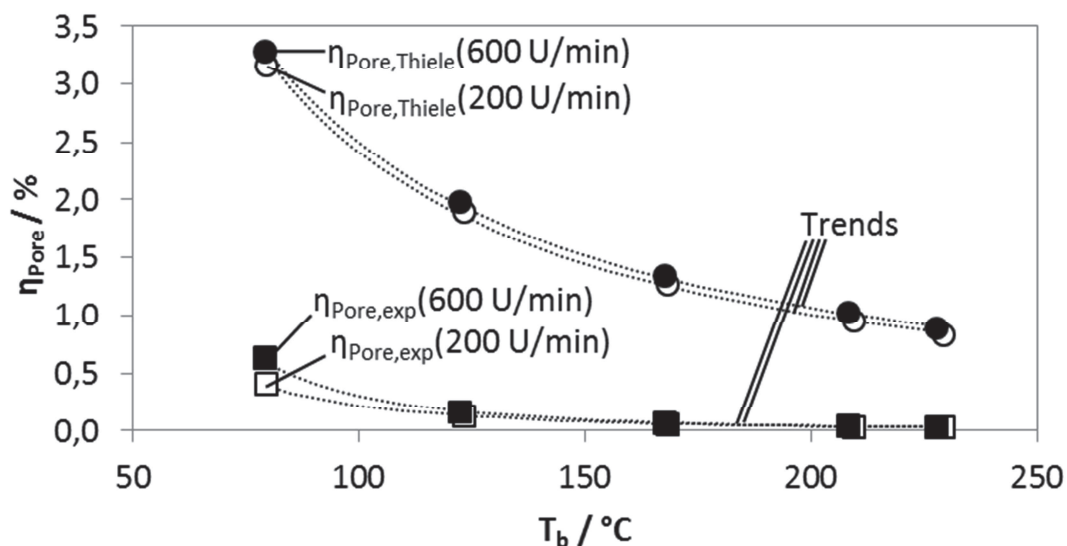


**Bild 5.46** Rührkesselversuche: Externe Nutzungsgrade für Hexen und Wasserstoff in Abhängigkeit von der Bulktemperatur und der Rührerdrehzahl:  $DZ = 200$  und  $600 \text{ U/min}$ ;  $p_R = 80 \text{ bar}$ ; weitere Angaben und Annahmen siehe Tabelle 5.7.

Unter den oben getroffenen Annahmen liegt lediglich der externe Nutzungsgrad des Wasserstoffs bei einer Rührerdrehzahl von 200 U/min und geringen Temperaturen unterhalb von 90 %. Mit steigender Temperatur gleichen sich die externen Nutzungsgrade an und erreichen alle nahezu 100 %, was sich mit der Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Umströmungsverhältnissen deckt.

Unter den gegebenen Bedingungen sind die berechneten Porennutzungsgrade nach Thiele folglich im gesamten Temperaturbereich zu groß, um die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit rechnerisch wiedergeben zu können, wobei die Diskrepanz mit steigender Temperatur stark zunimmt. Eine Gegenüberstellung der berechneten Porennutzungsgrade nach Thiele und den experimentell bestimmten Porennutzungsgraden ist in Bild 5.47 gegeben. Der experimentell bestimmte Porennutzungsgrad stellt hierbei das Verhältnis von gemessener effektiver Reaktionsgeschwindigkeit zur berechneten intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit bei Oberflächenbedingungen ( $c_{i,s}$  und  $T_p$ ) dar (Gleichung 5.21).

$$\eta_{\text{Pore,exp}} = \frac{r_{\text{eff}}}{r_{\text{int}}(T_p; c_{s,i})} \quad (5.21)$$



**Bild 5.47** Rührkesselversuche: Experimentell bestimmter Porennutzungsgrad und nach dem Thiele-Modell berechneter Porennutzungsgrad:  $DZ = 200$  und  $600$  U/min;  $p_R = 80$  bar; weitere Angaben und Annahmen siehe Tabelle 5.7.

In Abschnitt 5.1 wurde das verwendete Katalysatorpellet charakterisiert und eine Blasenbildung konnte bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen theoretisch ausgeschlossen werden. Die in Abschnitt 5.5 vorgestellten Erkenntnisse lassen allerdings den Schluss zu, dass auch schon bei vergleichsweise tiefen Temperaturen Oszillationen auftreten könnten. Weiterhin zeigen die Ausführungen, auch in Kapitel 2.3.2, dass sich auftretende Oszillationen nicht nur auf den externen Stofftransport, sondern auch auf den Porennutzungsgrad auswirken.

## 5.7 Interpretation nach dem Oszillationsmodell

Die obigen theoretischen Überlegungen zeigen, dass die vorliegende exotherme katalytische Dreiphasenreaktion kein klassisches Verhalten im untersuchten Temperaturbereich aufweist. Unterstellt man die Gültigkeit der Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport nach Chilton und Colburn (die Annahme gilt im Falle einer Blasenbildung streng genommen nicht mehr), so ergeben sich schon im unteren Temperaturbereich sehr hohe externe Nutzungsgrade und entsprechend große Oberflächenkonzentrationen. Die Abweichung zwischen den hieraus nach dem Thiele-Modell berechneten und den experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten steigt mit zunehmender Temperatur immer weiter an. Der Porenwirkungsgrad scheint deutlich geringer zu sein, als er durch das Thiele-Modell vorausberechnet wird. Im untersuchten Reynolds-Bereich wirken sich die Oszillationen folglich, insbesondere bei hohen Temperaturen, auf den Porennutzungsgrad aus. Dieser sollte daher mit neuen Methoden entsprechend den Überlegungen der Oszillationstheorie berechnet werden.

In Abschnitt 5.1 wurde bereits ein sehr einfaches Kriterium herangezogen, um die Wahrscheinlichkeit einer Blasenbildung im vorliegenden System anzugeben. Hierbei wurde das System Pellet-Grenzschicht-Bulkphase in seiner Gesamtheit betrachtet, und es wurde lediglich davon ausgegangen, dass eine Erhöhung des Dampfdrucks (in der Grenzschicht des Pellets) durch eine bestimmte Überhitzung ausreicht, damit sich Gas-Dampf-Blasen mit einem Durchmesser der entsprechenden Poren bilden. Ein Vergleich mit den gemessenen Temperaturdifferenzen (Bild 5.20) lässt den Schluss zu, dass schon bei Bulktemperaturen von ca. 160 °C eine Blasenbildung möglich ist. Diese Überlegung beruht allerdings auf der Annahme, dass im gesamten System stationäre Temperaturprofile vorliegen. Weiterhin wurde nicht berücksichtigt, dass im Fall einer Blasenbildung die gemessene Temperatur im Pellet niedriger ist als für den Fall, dass keine Oszillationen auftreten.

Im Zuge der Oszillationstheorie werden hingegen die äußerst komplexen Prozesse innerhalb einer einzelnen Pore dargestellt. Es wird hierbei zwischen großen Makroporen (Gleichung 2.84) und kleinen Mikroporen (Gleichung 2.83) unterschieden und für beide Fälle ein entsprechendes Kriterium zur Blasenbildung (Gleichung 2.78) angegeben. Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 2.3 und unter der Annahme, dass die für die Blasenbildung kritische Temperatur ( $\tilde{T}_{kr}^{(16)}$ ) der Bulktemperatur und die Konzentrationen den Bulkkonzentrationen entsprechen, können für den gesam-

<sup>(16)</sup> Die kritische Temperatur  $\tilde{T}_{kr}$  stellt diejenige Temperatur dar, bei der es innerhalb einer Pore zur Blasenbildung kommt und ist nicht mit der kritischen Temperatur  $T_{kr}$  beim Übergang in den überkritischen Zustand zu verwechseln.

ten untersuchten Temperaturbereich und für alle Porenradien (Bild 5.1) Werte für  $K$  deutlich oberhalb von eins berechnet werden. Dies bedeutet, dass in der Theorie eine Blasenbildung auch schon bei einer Bulktemperatur von 80 °C in den kleinsten Poren möglich ist. Das reale Verhalten von Siedeprozessen zeigt allerdings, dass vor allem in großen Poren Gas-Dampf-Blasen gebildet werden und der endotherme Bildungsprozess eine weitere Blasenbildung in direkter Umgebung dieser Pore unterdrückt (vgl. Bild 2.14). Weiterhin kann bei klassischen Siedeprozessen beobachtet werden, dass die Keimstellendichte, in denen sich Gas-Dampf-Blasen bilden, mit ansteigender Überhitzung der Heizfläche bzw. mit ansteigender Fluidtemperatur zunimmt. Lediglich nahe der kritischen Temperatur ist es theoretisch möglich, dass sich in allen Poren Blasen bilden, da die Oberflächenspannung hier auf fast null abfällt und somit nur geringste Überhitzungen für den Bildungsprozess notwendig sind.

### 5.7.1 Annahme von Oszillationen in allen Poren

In der weiteren Analyse der ablaufenden Prozesse wird zunächst vom einfachen Fall der Blasenbildung in allen Poren ausgegangen. Dies bedeutet, dass die notwendige Wärmeproduktion jeder Pore lediglich durch die chemische Reaktion auf ihrer eigenen Oberfläche erfolgt und zumindest formal keine Wärme zwischen benachbarten Poren ausgetauscht wird. Die somit berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten sollten daher nur im Bereich der kritischen Temperatur mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Der Übersicht halber werden die in Kapitel 2.3 bereits aufgeführten notwendigen Ansätze an dieser Stelle nochmals dargestellt und etwaige Abweichungen oder Annahmen kenntlich gemacht.

Der Porennutzungsgrad unter Oszillationsbedingungen lässt sich nach Gleichung 5.22 berechnen:

$$\eta_{Osz} = 1 - \frac{(r_p - y_{Osz})^3}{r_p^3} \quad (5.22)$$

In Gleichung 5.22 wird von einer Kugelgeometrie ausgegangen, und als Radius  $r_p$  wird der Äquivalentradius des zylindrischen Pellets verwendet. Die Oszillationsschichtdicke  $y_{Osz}$  wird weiterhin nach Gleichung 5.23 ermittelt:

$$y_{Osz} = \sqrt{\frac{\lambda_{eff} \cdot \sigma_l \cdot T_b \cdot M_l}{r_s \cdot (-\Delta_r H) \cdot \Delta_v H \cdot \rho_{vap}}} \cdot \frac{1}{\tau_p} \quad (5.23)$$

Im Zuge der Oszillationstheorie wurde anstelle der Bulktemperatur  $T_b$  eine theoretische kritische Temperatur  $\tilde{T}_{kr}$  in Gleichung 2.79 angegeben und anstatt der Leitfähigkeit der Flüssigkeit wird in Gleichung 5.23 die effektive Leitfähigkeit verwendet.  $\tau_p$



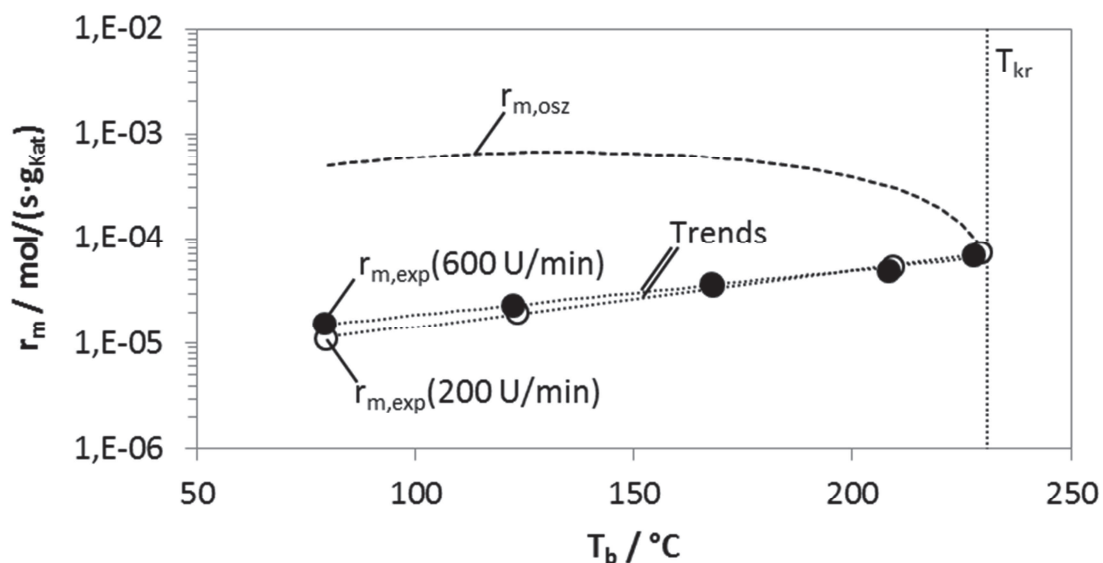
stellt die Tortuosität dar. Die oberflächenspezifische intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit wird nach Gleichung 5.24 und der Verwendung der Bulktemperatur und -konzentrationen berechnet:

$$r_s^{mikro} = \frac{r_{v,int}}{\rho_p \cdot A_{m,p}} \quad (5.24)$$

Die Bezeichnung *mikro* in obiger Gleichung zeigt, dass die getroffene Annahme streng genommen nur für sehr kleine Porenradien zutrifft. Weiterhin wird der Porenradius bzw. die Porenradienverteilung unter den vorliegenden Annahmen bei der Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{m,osz}$  nicht berücksichtigt:

$$r_{m,osz} = \eta_{osz} \cdot \frac{r_{v,int}}{\rho_p} \quad (5.25)$$

Eine Gegenüberstellung der nach Gleichung 5.25 ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit mit den gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten ist in Bild 5.48 dargestellt.



**Bild 5.48** Gegenüberstellung der berechneten und der gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur:  $p_R = 80$  bar;  $DZ = 200$  U/min und 600 U/min;  $T_b = 79$  °C bis 229 °C;  $c_{b,H_2} = 851$  mol/m<sup>3</sup> bis 1135 mol/m<sup>3</sup>;  $c_{b,C_6H_{12}} = 3886$  mol/m<sup>3</sup> bis 6629 mol/m<sup>3</sup>.

Im nahkritischen Temperaturbereich ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten - bei ca. 230 °C beträgt der Fehler gerademal 30 %; bei den niedrigen Temperaturen sind die Abweichungen hingegen sehr hoch.

### 5.7.2 Annahme von Oszillationen in großen Poren

Das obige Ergebnis zeigt, dass die Überlegungen der Oszillationstheorie durchaus ihre Berechtigung haben, obgleich bei Temperaturen in einiger Entfernung vom kritischen Punkt die effektive Reaktionsgeschwindigkeit nicht genau angegeben werden kann. Wie zu Beginn des Abschnitts diskutiert, fungieren in realen Systemen einige Poren als Wärmeproduzenten für größere Poren, in denen eine Gas-Dampf-Blase gebildet werden kann. Wie groß der umliegende Bereich ist, in dem eine blasenbildende Pore Einfluss hat, oder wie sich die genauen Zusammenhänge darstellen lassen, ist bisher nicht bekannt und wird auch nicht durch die Oszillationstheorie wiedergegeben. In [5] wird relativ willkürlich der halbe Porenradius der betrachteten Pore als Mantelstärke  $\Delta$  gewählt (vgl. Bild 2.14), in dem alle anderen Poren der Wärmeproduktion dienen. Die nachfolgenden Ausführungen zeigen, dass der Porennutzungsgrad und somit die berechnete Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend von dieser Mantelstärke abhängen und diese bei Siedeprozessen nicht als konstant bzw. als temperaturunabhängig angenommen werden kann.

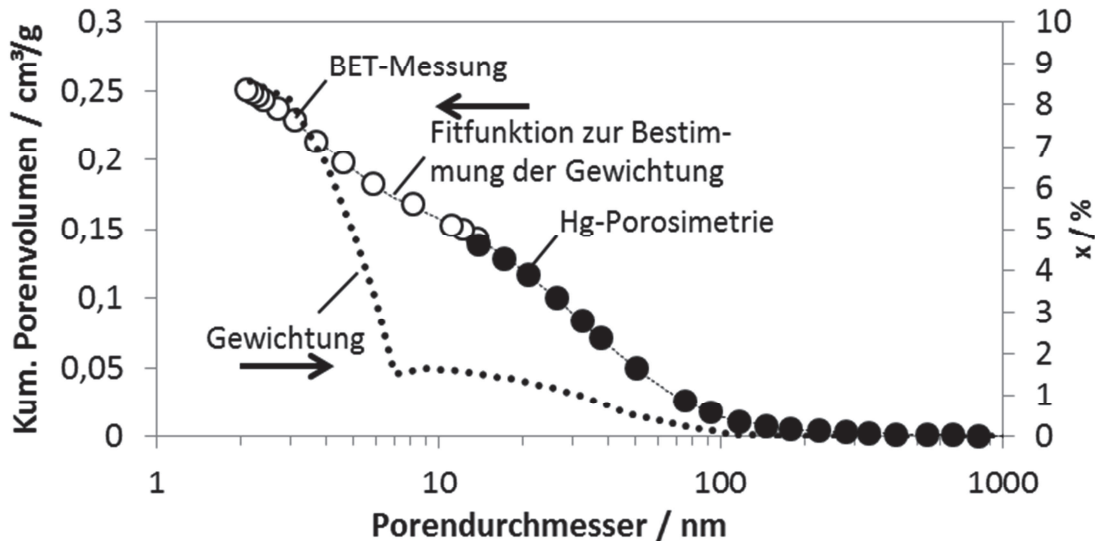
Um die an der Blasenbildung beteiligten und die zur Wärmeproduktion dienenden Poren voneinander zu separieren, werden zunächst die Porenvolumina der unterschiedlich großen Poren, d.h. mit unterschiedlichen Porenradien, nach ihrem Anteil am gesamten Porenvolumen gewichtet. In Gleichung 5.26 stellt  $x_j$  den Anteil des Porenvolumens  $V_{dj}$  der Pore mit dem  $j$ -ten<sup>(17)</sup> Porendurchmesser am gesamten Porenvolumen  $V_{p0}$  dar; beispielsweise mit einem Durchmesser von 100 nm.

$$x_j = \frac{V_{dj}}{V_{p0}} \quad (5.26)$$

Die Gewichtung entsprechend Gleichung 5.26 erfolgt in Nanometerschritten unter Zuhilfenahme einer sinnvoll gewählten Fitfunktion des gemessenen (BET- und Hg-Messung) kumulierten Porenvolumens; sowohl die Gewichtung als auch das kumulierte Porenvolumen sind in Bild 5.49 dargestellt.

---

<sup>(17)</sup> Der Index  $j$  gibt an, dass bei der Betrachtung zwischen unterschiedlichen Porenradien unterschieden aber stets alle Poren bzw. das gesamte Porenvolumen berücksichtigt wird; an dieser Stelle wird noch nicht zwischen den wärmeproduzierenden und den blasenbildenden Poren unterschieden. Der Index  $j$  darf nicht mit dem nachfolgend verwendeten Index  $i$  verwechselt werden;  $x_j$  und  $x_i$  sind lediglich für die größte betrachtete Pore identisch.

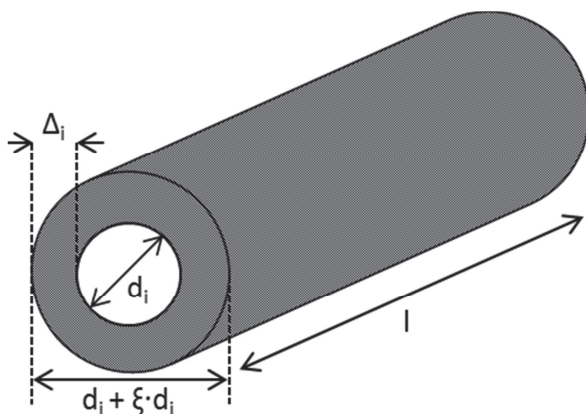


**Bild 5.49** Kumuliertes Porenvolumen und Gewichtung bzgl. des gesamten Porenvolumens in Abhängigkeit vom Porendurchmesser.

Weiterhin wird die Annahme getroffen, dass sich alle Poren formal als parallele zylindrische Poren im Katalysatorvolumen (Bild 5.50) beschreiben lassen und ein Mantelfaktor  $\xi$  wird eingeführt, der entsprechend Gleichung 5.27 definiert ist.

Der Index  $i$  steht im Weiteren für die jeweilige betrachtete Pore (bzw. für die entsprechenden Volumina), wobei  $i = 0$  den größten Porendurchmesser bezeichnet. Der Porendurchmesser  $d_i$  wird mit ansteigendem Index immer kleiner.

$$\Delta_i = \frac{1}{2} \cdot d_i \cdot \xi \quad (5.27)$$



**Bild 5.50** Schematische Darstellung einer Pore mit einem Durchmesser  $d_i$  und dem dazugehörigen Mantelvolumen.

Unter der Annahme, dass zunächst in der größten gemessenen Pore mit einem Durchmesser  $d_0$  eine Blase entsteht, kann entsprechend dem Volumen  $V_{d0}$  (Gleichung 5.28) das Mantelvolumen  $V_{M0}$  nach Gleichung 5.29, das verbleibende Restvolumen des Katalysators  $V_{R1}$  nach Gleichung 5.30, in dem sich keine Poren mit dem Durchmesser  $d_0$  mehr befinden, und das Volumen aller restlichen Poren  $V_{P1}$  nach Gleichung 5.31 berechnet werden. Im restlichen Katalysatorvolumen  $V_{R1}$  werden die Blasen nun in den Poren mit dem nächstkleineren Durchmesser  $d_1$  gebildet und erneut errechnen sich alle übrigen Volumina gemäß den

torvolumen  $V_{R1}$  werden die Blasen nun in den Poren mit dem nächstkleineren Durchmesser  $d_1$  gebildet und erneut errechnen sich alle übrigen Volumina gemäß den

unten dargestellten Gleichungen. Dieses Vorgehen wird solange wiederholt, bis die Summe aller berücksichtigten Porenvolumina  $V_{d_i}$  und den entsprechenden Mantelvolumina  $V_{M_i}$  dem gesamten Pelletvolumen  $V_{R_0}$  ( $= V_P$ ) entspricht.  $x_i$  stellt in den nachfolgenden Gleichungen den jeweiligen volumetrischen Anteil der Pore mit einem Durchmesser  $d_i$  am gesamten verbleibenden Porenvolumen dar.

$$V_{d_i} = \frac{\pi}{4} \cdot l \cdot d_i^2 = V_{P_i} \cdot x_i \quad (5.28)$$

$$V_{M_i} = \frac{\pi}{4} \cdot l \cdot (d_i + \xi \cdot d_i)^2 - \frac{\pi}{4} \cdot l \cdot d_i^2 = (2 \cdot \xi + \xi^2) \cdot V_{d_i} \quad (5.29)$$

$$V_{R_{i+1}} = V_{R_i} - V_{d_i} - V_{M_i} = V_{R_i} - V_{d_i} \cdot (1 + \xi)^2 \quad (5.30)$$

$$V_{P_{i+1}} = V_{P_i} - V_{d_i} - (V_{P_i} - V_{d_i}) \cdot \frac{V_{M_i}}{V_{R_i}} = V_{P_i} \cdot \left( 1 - x_i - (1 - x_i) \cdot \frac{(2 \cdot \xi + \xi^2) \cdot V_{P_i} \cdot x_i}{V_{R_i}} \right) \quad (5.31)$$

Da bei jedem Schritt im verbleibenden Volumen  $V_{R_{i+1}}$  keine Poren des Durchmessers  $d_i$  mehr vorhanden sind, müssen auch die Porenanteile  $x_{i+1}$  der entsprechenden Pore mit den ursprünglich gemessenen Werten (gekennzeichnet durch  $|_0$ ) korrigiert werden:

$$x_i = \frac{V_{d_i}|_0 - x_i|_0 \cdot \sum_{\chi=0}^{i-1} (V_{M_\chi} \cdot \varepsilon_\chi)}{V_{P_i}} \quad (5.32)$$

Da mit jedem Schritt das Porenvolumen der blasenbildenden Pore hinsichtlich des Restvolumens  $V_{R_i}$  entfällt, sinkt die Porosität  $\varepsilon_i$ <sup>(18)</sup>:

$$\varepsilon_i = \frac{V_{P_0} - \sum_{\chi=0}^i V_{d_\chi} - \sum_{\chi=0}^{i-1} (\varepsilon_\chi \cdot V_{M_\chi})}{V_{R_0} - \sum_{\chi=0}^i V_{d_\chi} - \sum_{\chi=0}^{i-1} (\varepsilon_\chi \cdot V_{M_\chi})} \quad (5.33)$$

Entsprechend der Oszillationstheorie kann die flächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit in einer Pore über den jeweiligen Porendurchmesser und den gewählten Mantelfaktor nach Gleichung 5.34 angegeben werden:

<sup>(18)</sup> Für  $i = 0$  gilt:  $\sum_{\chi=0}^{i-1} (\varepsilon_\chi \cdot V_{M_\chi}) = 0$

$$r_{s,i}^{makro} = \frac{d_i}{4} \cdot (2 \cdot \xi + \xi^2) \cdot r_v \quad (5.34)$$

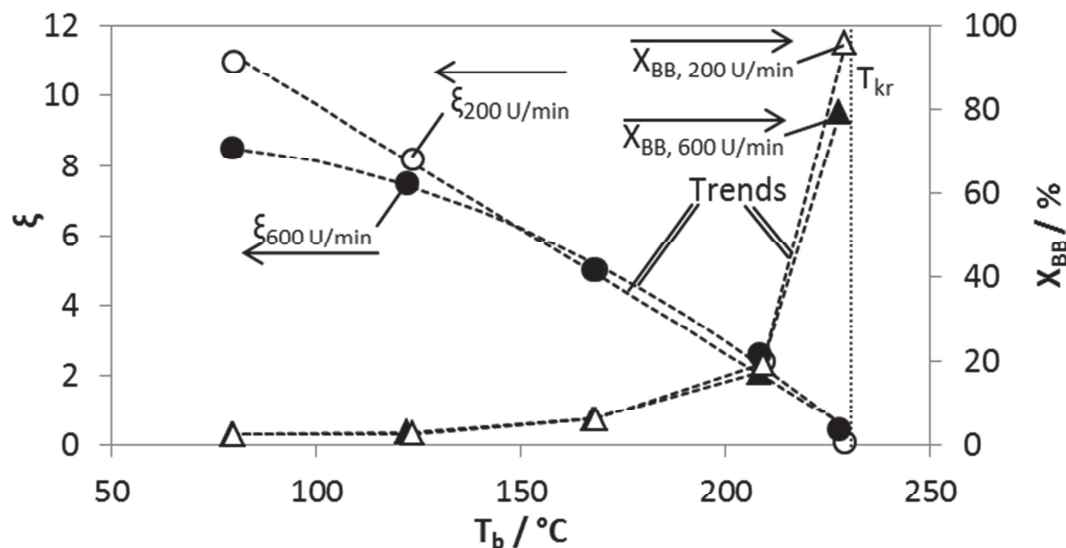
Die Bezeichnung *makro* in obiger Gleichung zeigt, dass die getroffene Annahme streng genommen nur für große Porenradien zutrifft. Wie schon im vorherigen Kapitel beschrieben kann mit dieser Reaktionsgeschwindigkeit die Oszillationslänge nach Gleichung 5.23 und der entsprechende Porennutzungsgrad nach Gleichung 5.22 berechnet werden. Bei vorliegender Methodik ist die Reaktionsgeschwindigkeit und der Porennutzungsgrad vom Porendurchmesser abhängig. Poren mit unterschiedlichen Porenradien tragen sowohl aufgrund ihrer Häufigkeit als auch aufgrund der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeit folglich in unterschiedlichem Maße zum Gesamtporennutzungsgrad bei. Der Porennutzungsgrad muss daher für jeden Porendurchmesser entsprechend dessen Volumenanteil gewichtet werden:

$$\eta_{Osz} = \sum_i \frac{V_{R_i} - V_{R_{i+1}}}{V_{R_0}} \cdot \eta_{Osz,i} \quad (5.35)$$

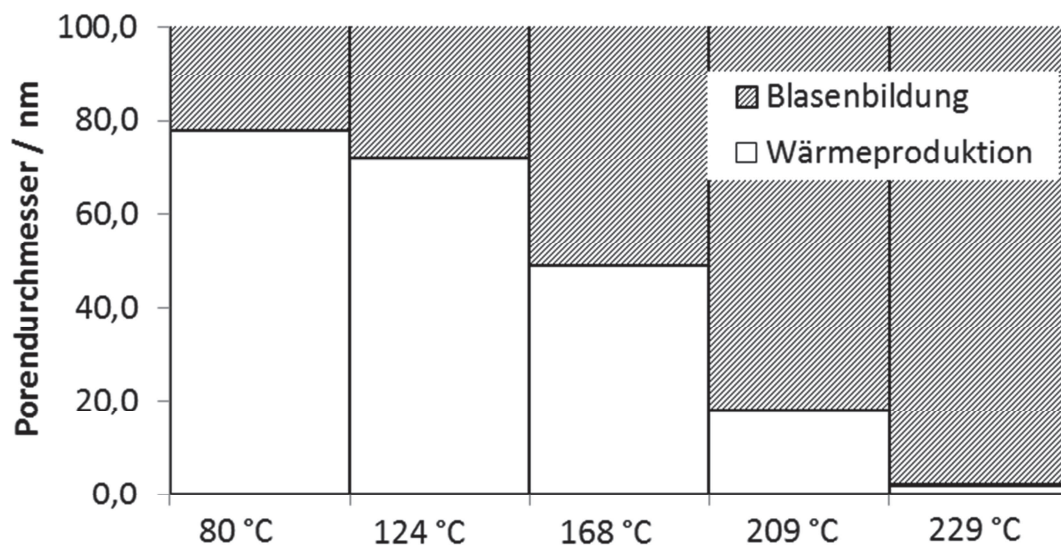
Die Gleichung 5.25 kann erneut herangezogen werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu ermitteln und anhand einer Gegenüberstellung mit den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten die entsprechenden temperaturabhängigen Mantelfaktoren zu bestimmen. Bild 5.51 zeigt sowohl den Mantelfaktor als auch den Anteil  $X_{BB}$  der Poren, in denen es zu einer Blasenbildung (BB) kommt, in Abhängigkeit von der Bulktemperatur. Der Anteil  $X_{BB}$  stellt hierbei das Verhältnis aus dem Volumen aller an der Blasenbildung beteiligten Poren zum gesamten Porenvolumen des Katalysatorpellets dar (Gleichung 5.36):

$$X_{BB} = \frac{\sum_{\chi=0}^i V_{d\chi}}{V_{P_0}} \quad (5.36)$$

Erwartungsgemäß sinkt der Mantelfaktor mit ansteigender Temperatur bis auf nahezu null ab, und der Porenanteil  $X_{BB}$  steigt deutlich an. Am kritischen Punkt sind, wie schon in Abschnitt 5.7.1 angenommen, nahezu alle Poren an einer Blasenbildung beteiligt. Bei sehr niedrigen Temperaturen dient hingegen ein sehr großer Porenbereich der Wärmeproduktion. Bild 5.52 zeigt die Porendurchmesser, die zu den Oszillationen beitragen, und diejenigen, die Wärme produzieren. Der Porendurchmesserbereich bis 100 nm deckt etwa 95 % des gesamten Porenvolumens ab (vgl. Bild 5.1); die Flächenverhältnisse in nachfolgender Darstellung sind also repräsentativ für den gesamten Porenbereich.



**Bild 5.51** Ermittelter Mantelfaktor und der an der Blasenbildung beteiligte Porenanteil - die Punkte entsprechen berechneten Stützstellen und sind nicht gemessen:  $p_R = 80$  bar;  $DZ = 200$  U/min und  $600$  U/min;  $T_b = 79$  °C bis  $229$  °C;  $c_{b,H_2} = 851$  mol/m<sup>3</sup> bis  $1135$  mol/m<sup>3</sup>;  $c_{b,C_6H_{12}} = 3886$  mol/m<sup>3</sup> bis  $6629$  mol/m<sup>3</sup>.



**Bild 5.52** Porengrößenbereiche, in denen theoretisch Blasen gebildet werden oder lediglich Wärme produziert wird, in Abhängigkeit von der Bulktemperatur<sup>(19)</sup>:  $p_R = 80$  bar;  $DZ = 200$  U/m;  $T_b = 80$  °C bis  $229$  °C;  $c_{b,H_2} = 851$  mol/m<sup>3</sup> bis  $1135$  mol/m<sup>3</sup>;  $c_{b,C_6H_{12}} = 3886$  mol/m<sup>3</sup> bis  $6627$  mol/m<sup>3</sup>.

Logischerweise kann mit den dargestellten Mantelfaktoren die experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit wiedergegeben werden. Im Fall niedriger Tempe-

<sup>(19)</sup> Da der Messbereich der BET-Methode nur bis  $2,1$  nm reicht, ist in Bild 5.52 bei  $229$  °C die Grenze der wärmeproduzierenden Blasen an dieser Stelle eingezeichnet; tatsächlich bilden sich auch noch in kleineren Poren Blasen.



raturen (bis 170 °C) erscheint es allerdings unwahrscheinlich, dass die gesamte produzierte Wärme zu den blasenproduzierenden Poren geleitet und nicht teilweise über die äußere Oberfläche an die Flüssigphase abgegeben wird. In diesem Temperaturbereich treten also sicherlich komplexe Mischformen aller vorgestellten Modelle auf. Dennoch erklärt die theoretische Analyse der Mantelfaktoren, weshalb mit den Ansätzen in Abschnitt 5.7.1 die Reaktionsgeschwindigkeit lediglich in der Nähe des kritischen Punktes widergegeben werden kann und sie zeigt weiterhin die Komplexität der Vorgänge unter Oszillationsbedingungen auf.

## **5.8 Methodische Ansätze zur Intensivierung des Stoff- und Wärmetransports**

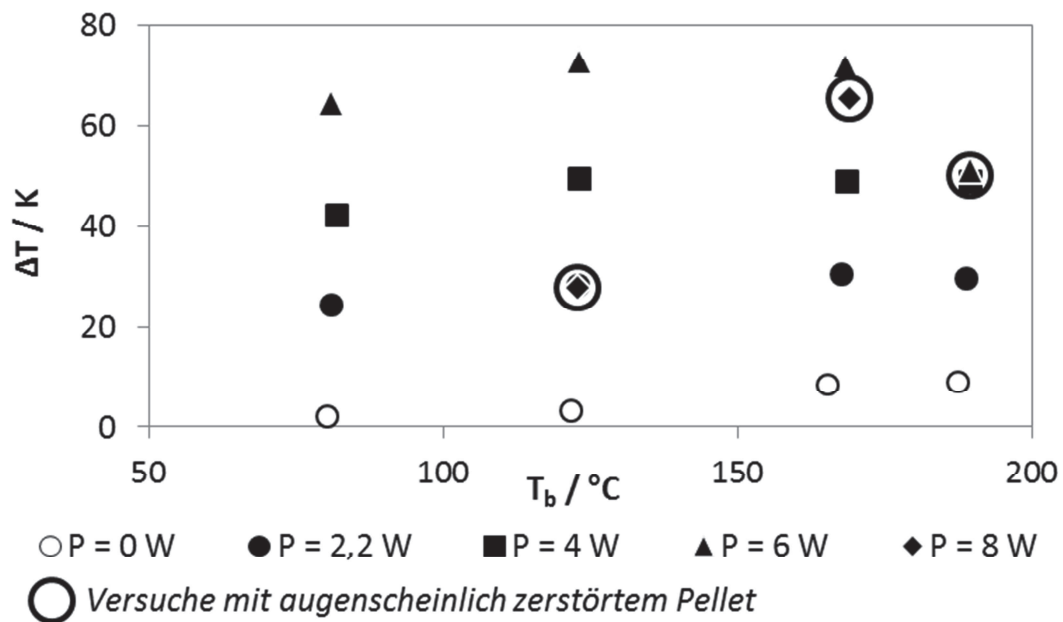
Im Zuge einer möglichen Prozessintensivierung wurden eine zusätzliche Beheizung des katalytischen Pellets, die Zufuhr eines inerten Gases bei der katalytischen Reaktion und der Einfluss einer konischen Makropore im katalytischen Pellet untersucht. Alle Experimente fanden hierzu im oben beschriebenen Rührkessel statt.

### **5.8.1 Zusätzliche Beheizung eines Katalysatorpellets**

Aufgrund der zusätzlichen Beheizung (Bild 4.10) ist davon auszugehen, dass sich bei der Hexenhydrierung Gas-Dampf-Blasen schon bei vergleichsweise geringen Bulktemperaturen intensiv bilden und den inneren und äußeren Wärme- und Stofftransport beeinflussen. Untersuchungen im Bereich der kritischen Temperatur der Bulkphase, in dem mit Sicherheit eine Blasenbildung auftritt, wurden auf Grund der begrenzten Temperatur- und Lösemittelbeständigkeit des isolierten Kupferdrahtes zur Stromversorgung des PT-100-Elementes nicht unternommen. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 80 und 190 °C, und es wurden Heizleistungen von 2,2 bis 8 W eingestellt. Um einen möglichen Einfluss zu quantifizieren, wurde die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt und die Temperaturdifferenz - entsprechend der schematischen Darstellung in Bild 4.10 - gemessen.

Wie Bild 5.53 zeigt, beeinflussen die Bulktemperatur und die Heizleistung die Pellettemperatur; die Temperaturdifferenz zwischen Pellet und Bulkphase steigt bis auf 73 K an. Dies bedeutet, dass die Temperatur im Inneren des Pellets bei Bulktemperaturen von etwa 170 °C und hohen Heizleistungen schon im Bereich der kritischen Temperatur liegt. Bei den vorliegenden Untersuchungen kam es ab einer bestimmten Wärmezufuhr aufgrund der intensiven Blasenbildung zu einer Zerstörung des Pellets bzw. zu einer Rissbildung. Dieses Verhalten wird als Wasserhammereffekt bezeichnet und konnte (in dieser Arbeit nicht dargestellt) stellenweise auch bei Experimenten mit einem einfachen katalytischen Pellet ohne eine zusätzliche Beheizung festgestellt werden. Die Versuche mit einem offensichtlich zerstörten Pellet sind in Bild 5.53 und Bild 5.54 markiert.

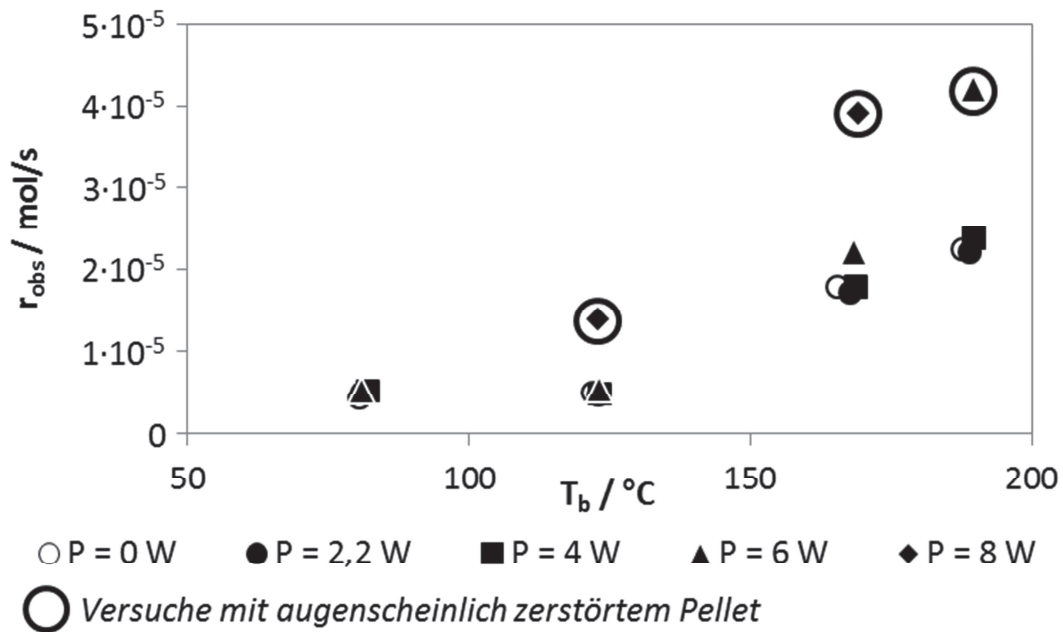




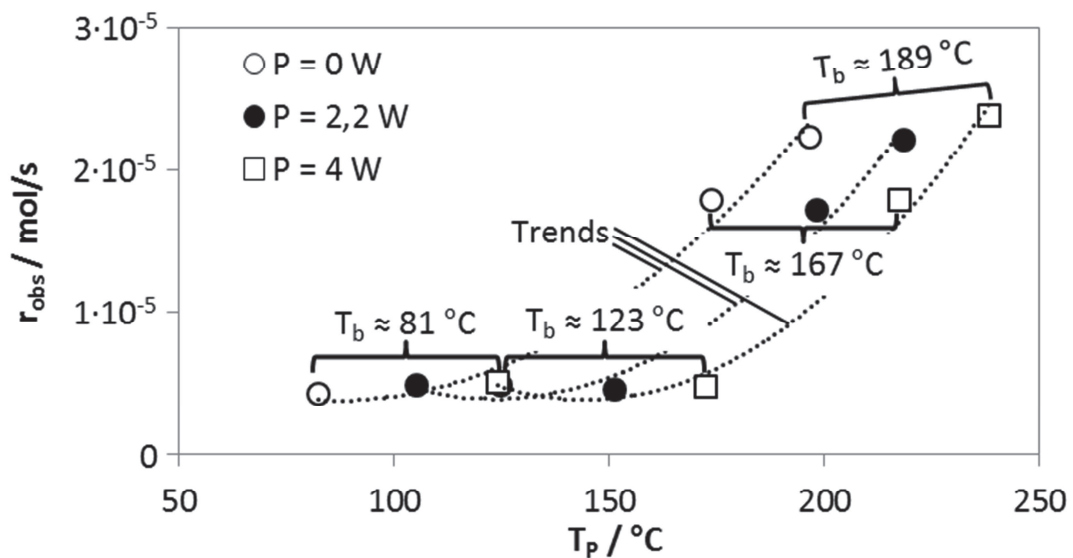
**Bild 5.53** Temperatur des Pellets in Abhängigkeit von der Bulktemperatur und der zugeführten Heizleistung; die gemessene Temperaturdifferenz steigt mit der aufgetragenen Wärmeleistung deutlich an:  $T_b = 81 \text{ } ^\circ\text{C}$  bis  $189 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $p_R = 80 \text{ bar}$ ;  $DZ = 600 \text{ U/min}$ ;  $c_{b,H_2} \approx 870$  bzw.  $1130 \text{ mol/m}^3$ ;  $c_{b,C_6H_{12}} \approx 4278$  bis  $6877 \text{ mol/m}^3$ .

Die Temperaturdifferenz weicht beim zerstörten Pellet deutlich vom sonstigen Verlauf ab, da das verwendete Thermoelement innerhalb der Pellets durch die Flüssigphase besser gekühlt wird. Im Falle einer Blasenbildung (ohne Zerschlagen der Pellets) würde man ebenfalls ein Absinken der Temperaturdifferenz beobachten können, da durch den erhöhten Stoffaustausch auch der Wärmetransport erhöht werden würde. U.U. kommen bei den zerstörten Pellets beide Effekte zum Tragen. Alle anderen Messpunkte lassen allerdings keine Auffälligkeiten erkennen, die auf einen erhöhten Stoff- und Wärmetransport hinweisen; gleiches gilt für die in Bild 5.54 dargestellte Reaktionsgeschwindigkeit.

Entsprechend den Erkenntnissen, die mittels der Temperaturmessung gewonnen wurden, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit bei sehr hohen Heizleistungen mit den gebrochenen Pellets deutlich an (Bild 5.54), wohingegen bei allen anderen Versuchen keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der zusätzlichen Wärmequelle festgestellt werden konnte. Die erhöhte Temperatur im Pellet hat keinerlei Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit (Bild 5.55).



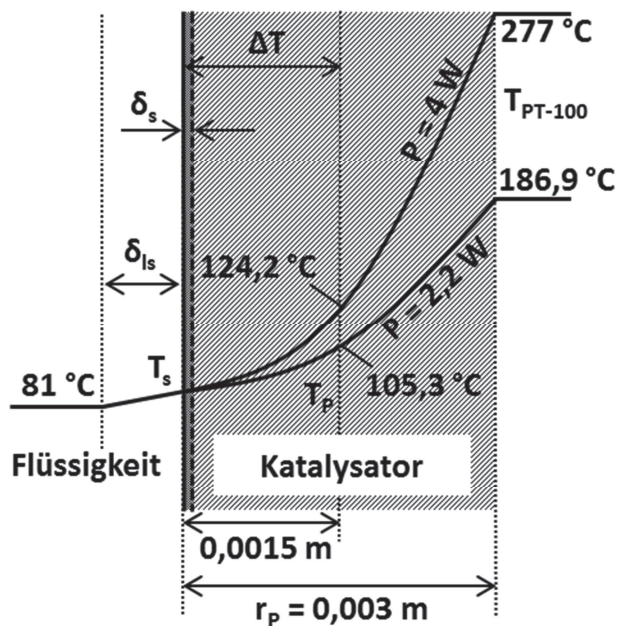
**Bild 5.54** Reaktionsrate in Abhängigkeit von der Fluidtemperatur und der eingebrachten Heizleistung (nicht sichtbare Messpunkte werden durch andere überdeckt, Messungen mit 8 W wurden nur bei 120 und 170 °C durchgeführt): Prozessbedingungen siehe Bild 5.53.



**Bild 5.55** Reaktionsrate<sup>(20)</sup> in Abhängigkeit von der Pellettemperatur und der eingebrachten Heizleistung anhand ausgewählter Messpunkte: Prozessbedingungen siehe Bild 5.53.

<sup>(20)</sup> Bei den Versuchen wurde nicht immer ein und dasselbe Katalysatorpellet verwendet. Beim Einsatz eines einzelnen Pellets können Schwankungen hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit auftreten, da sich die Pellets hinsichtlich des Metallgehaltes, der Porosität, des Gewichtes etc. unterscheiden können. Aus diesem Grunde weisen die Reaktionsgeschwindigkeiten bei einer Bulktemperatur von 81 °C und bei 123 °C in Bild 5.55 ähnliche Werte auf.

Der oben dargestellte Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Pellettemperatur kann weder mit dem konventionellen Thiele/Zeldovich-Modell noch mit der Oszillationstheorie beschrieben werden; bei geringen Bulktemperaturen müsste die Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Fällen mit zunehmender Überhitzung des Partikels ansteigen. Möglicherweise ist die Temperaturerhöhung im Bereich der Reaktionszone des Pellets trotz der zusätzlichen Wärmequelle sehr gering.



**Bild 5.56** Schematische Darstellung der Temperaturverläufe bei einer zusätzlichen Beheizung bei einer Bulktemperatur von etwa 81 °C.

In Bild 5.56 sind exemplarisch die Bulktemperatur, die Temperatur im Pellet ( $T_p$ ) ca. 1,5 mm vom äußeren Rand des Pellets entfernt (vgl. Bild 4.10) und die Temperatur des PT-100-Elements ( $T_{PT-100}$ ) im Zentrum des Pellets für die in Bild 5.55 gezeigten Versuche bei einer Bulktemperatur von ca. 81 °C dargestellt; die eingezeichneten Temperaturprofile entsprechen einem rein qualitativen Verlauf und sind nicht berechnet, da der Wärmeübergang vom Heizelement (PT-100) zum Katalysator nicht bekannt ist, geometrisch bedingt nicht die ganze Wärme durch das Pellet abgeleitet wird sondern teilweise direkt in die Flüssigkeit übergeht und weiterhin die physikalischen Eigenschaften bei vorliegenden Temperaturen nicht bekannt sind. Dennoch wird deutlich,

dass innerhalb des Pellets enorme Temperaturgradienten vorliegen.

In Abschnitt 5.6.2 wurde der experimentell bestimmte Porennutzungsgrad für Versuche bei gleichen Prozessbedingungen (600 U/min;  $p_R = 80$  bar;  $T_b = 79$  bis 228 °C) dargestellt (Bild 5.47). Der Porennutzungsgrad entspricht in erster Näherung dem Verhältnis aus Reaktionsvolumen  $V_{\delta_s}$  zu Pelletvolumen  $V_p$ :

$$\eta_{pore} = \frac{V_{\delta_s}}{V_p} = \frac{r_p^3 - (r_p - \delta_s)^3}{r_p^3} \quad (5.37)$$

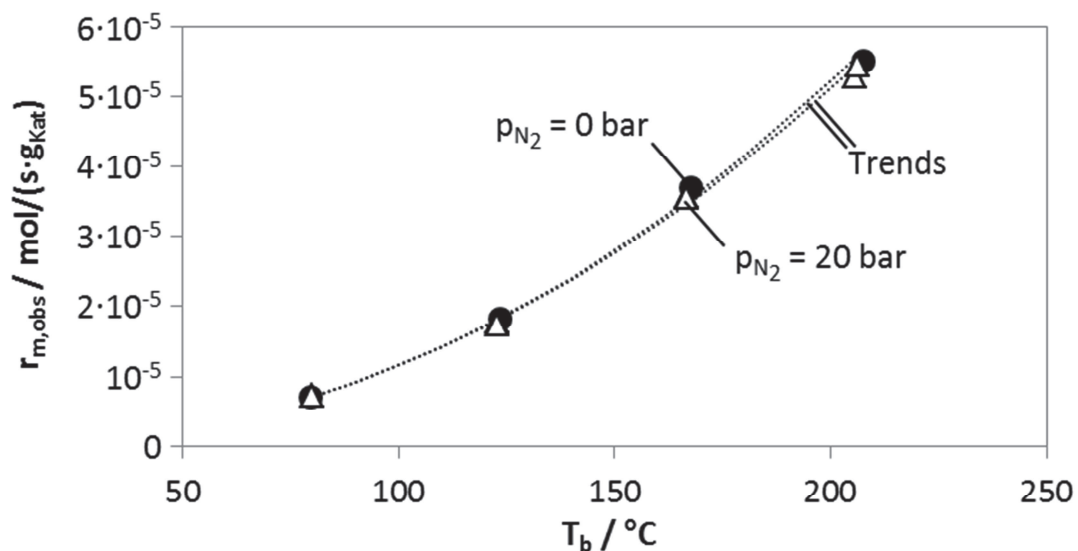
Eine Rückrechnung zeigt, dass die Reaktionsschichtdicke  $\delta_s$  zwischen von  $4,1 \cdot 10^{-7}$  bis  $7,8 \cdot 10^{-6}$  m liegt und somit lediglich 0,01 bis 0,21 % des Pelletradius ( $r_p$ ) ausmacht. Eine Temperaturerhöhung im Inneren des Pellets wirkt sich folglich kaum auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

### 5.8.2 Einsatz eines zusätzlichen inerten Gases ( $N_2$ )

In Kapitel 5.4.1 wurde gezeigt, dass die experimentell bestimmten Nusselt-Zahlen unter Verwendung des Kupfer-Pellets und ausgehend von einer intensiven Blasenbildung mit steigendem  $N_2$ -Partialdruck sinken. Ausgehend von den Untersuchungen mit dem inerten Cu-Pellet ist auch im katalytischen Fall zunächst nicht mit einer Steigerung der Nusselt-Zahl oder der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit zu rechnen. Im Bereich hoher Temperaturen bzw. im Bereich einer Blasenbildung sollten die Nusselt-Zahlen tendenziell sogar sinken. Da sich das katalytische und das inerte System allerdings in wesentlichen Eigenschaften wie Porosität und Leitfähigkeit, aber auch der Art der Wärmeerzeugung unterscheiden, wurde anhand der katalytischen Hydrierreaktion der Einfluss eines inerten Fremdgases ( $N_2$ ) ebenfalls untersucht. Die Experimente wurden im Rührkessel sowohl bei hohen als auch bei niedrigen  $N_2$ -Partialdrücken durchgeführt.

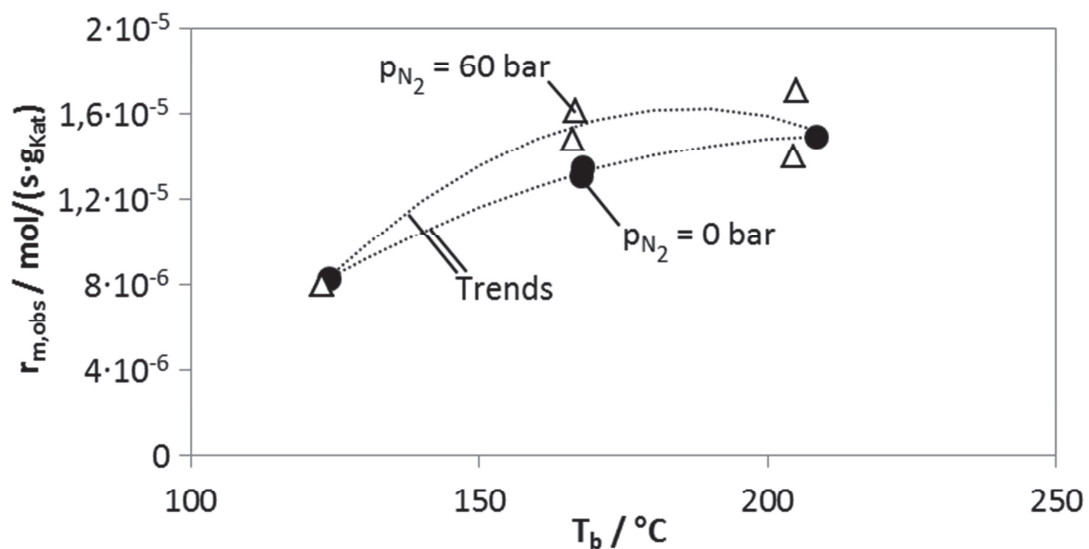
#### 5.8.2.1 Einfluss eines inerten Fremdgases auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit

In Bild 5.57 ist die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei einem vergleichsweise geringen Stickstoffpartialdruck von 20 bar dargestellt. Die Summe des  $H_2$ -Partialdrucks und des Hexendampfdrucks beläuft sich hierbei auf 80 bar. Bei gegebenem Stickstoffpartialdruck konnte keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden.



**Bild 5.57** Einfluss des inerten Gases bei niedrigen  $N_2$ -Partialdrücken:  $p_{N_2} = 0$  bzw. 20 bar;  $p_{H_2} + p_{vap} = 80 \text{ bar}$ ;  $DZ = 200 \text{ U/min}$ ;  $c_{b,H_2} \approx 865 \text{ bis } 1131 \text{ mol/m}^3$ ;  $c_{b,C_6H_{12}} \approx 4340 \text{ bis } 6808 \text{ mol/m}^3$ .

Um einen möglichen Einfluss des Fremdgases zu steigern, wurde in weiteren Experimenten der Stickstoffpartialdruck auf 60 bar erhöht, die Summe aus Wasserstoffpartialdruck und Hexendampfdruck hingegen auf 40 bar gesenkt. Die Ergebnisse sind in Bild 5.58 dargestellt; hier zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit methodisch bedingte Ungenauigkeiten. Eine relativ geringe Schwankung des Stickstoffpartialdrucks (z.B. durch Temperaturschwankungen bei der Aufgabe oder durch Ablesefehler am Manometer) wirkt sich bei den Versuchen mit einem niedrigen  $H_2$ -Partialdruck deutlich auf die Wasserstoffkonzentration aus. Der  $H_2$ -Partialdruck ist folglich etwas zu gering und der  $N_2$ -Partialdruck zu hoch gewählt. Dennoch lassen diese Ergebnisse den Schluss zu, dass ein inertes Fremdgas wie Stickstoff keinen nennenswerten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und somit auf den Stofftransport ausübt. Das gleiche Verhalten konnte auch bei einer Rührerdrehzahl von 600 U/min beobachtet werden.

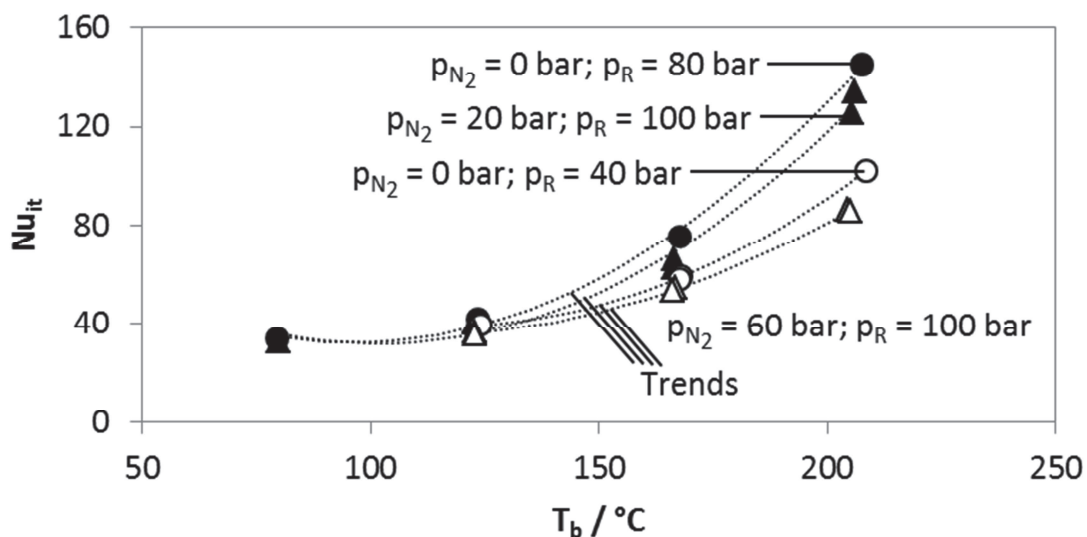


**Bild 5.58** Einfluss des inerten Gases bei hohen  $N_2$ -Partialdrücken:  $p_{N_2} = 0$  bzw. 60 bar;  $p_{H_2} + p_{vap} = 40$  bar;  $DZ = 200$  U/min;  $c_{b,H_2} \approx 307$  bis  $494$  mol/m<sup>3</sup>;  $c_{b,C_6H_{12}} \approx 4512$  bis  $5909$  mol/m<sup>3</sup>.

### 5.8.2.2 Einfluss des Fremdgases auf den äußeren Wärmetransport

Da die Temperatur im Pellet immer eine Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit ist und die Reaktionsgeschwindigkeit auch unter ansonsten gleichen Prozessparametern nicht immer exakt übereinstimmt (Bild 5.58), wird weiterhin die Nu-Zahl zur Darstellung des Fremdgaseinflusses herangezogen. Wie Gleichung 4.2 zeigt, steht bei der Berechnung der Nusselt-Zahl die Reaktionsgeschwindigkeit in Relation zur gemessenen Temperaturdifferenz. Da eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit eine Erhöhung der Temperaturdifferenz zur Folge hat, ergeben sich in der nachfolgenden Darstellung (Bild 5.59) nur geringe Schwankungen.

Im Gegensatz zur effektiven Reaktionsgeschwindigkeit zeigen die Nusselt-Zahlen mit steigender Temperatur sowohl für hohe als auch niedrige  $N_2$ -Partialdrücke im Vergleich zur inertgasfreien Untersuchung geringere Werte. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Erkenntnis, die schon mit dem Cu-Pellet gewonnen werden konnte, dass die Gegenwart eines Inertgases im Fall einer Blasenbildung zu niedrigeren Nusselt-Zahlen führt (vgl. Abschnitt 5.4.1.2). Weiterhin zeigt sich, dass die Nusselt-Zahlen bei einem hohen  $H_2$ -Partialdruck bzw. einer hohen Wärmeproduktion deutlich stärker mit zunehmender Temperatur ansteigen, als es bei einem niedrigen  $H_2$ -Partialdruck bzw. niedriger Wärmeproduktion der Fall ist (vgl. Bild 5.17); dieses Verhalten ist ebenfalls typisch für Siedeprozesse. Eine Intensivierung des Stoff- und Wärmetransportes konnte durch die Verwendung von Stickstoff jedoch nicht erreicht werden.



**Bild 5.59** Experimentell bestimmte Nusselt-Zahlen in Abhängigkeit vom  $H_2$ - und  $N_2$ -Partialdruck:  $DZ = 200 \text{ U/min}$ ;

$p_{H_2} + p_{\text{Dampf}} = 80 \text{ bar}$ :  $p_{N_2} = 0$  bzw.  $20 \text{ bar}$ ;  $c_{b,H_2} \approx 865$  bis  $1131 \text{ mol/m}^3$ ;  
 $c_{b,C_6H_{12}} \approx 4340$  bis  $6808 \text{ mol/m}^3$ ;

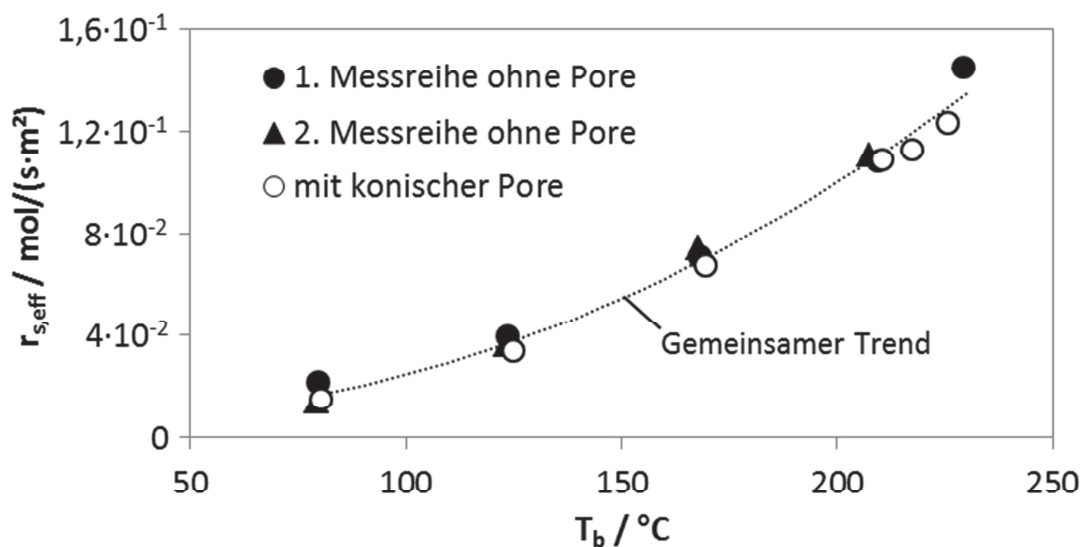
$p_{H_2} + p_{\text{Dampf}} = 40 \text{ bar}$ :  $p_{N_2} = 0$  bzw.  $60 \text{ bar}$ ;  $c_{b,H_2} \approx 307$  bis  $494 \text{ mol/m}^3$ ;  
 $c_{b,C_6H_{12}} \approx 4512$  bis  $5909 \text{ mol/m}^3$ .

### 5.8.3 Einfluss einer konischen Makropore

Anhand der Wasserstoffperoxidzerersetzung kann schon rein visuell eine gerichtete Bewegung der Gasblasen innerhalb des hier verwendeten katalytischen Pellets (Bild 4.11) in Richtung größer werdender Porenradien gezeigt werden. Da visuelle Untersuchungen im Falle der Hexenhydrierung keine Rückschlüsse zuließen, wurden reaktionstechnische Experimente durchgeführt. Hierbei wurde zunächst die Reaktionsgeschwindigkeit unter Verwendung eines Pellets ohne konische Pore in einem

weiten Temperaturbereich bestimmt. Anschließend wurde in das gleiche Pellet eine Pore gebohrt und die Reaktionsgeschwindigkeit erneut ermittelt.

Eine Erhöhung des Stofftransportes bzw. der Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund einer gerichteten Bewegung der Flüssigphase innerhalb der Pore konnte hierbei nicht bestätigt werden. Wie Bild 5.60 zeigt, stimmen die Reaktionsgeschwindigkeiten beim Einsatz des Pellets mit und ohne Pore im Rahmen der Genauigkeit gut überein. Unter Umständen ist die gebohrte Pore im Vergleich zu den auftretenden Blasendurchmessern zu groß, so dass es schon innerhalb dieser konischen Pore zu einer Kondensation der Gas-Dampf-Blase kommt.



**Bild 5.60** Vergleich der oberflächenbezogenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit mit und ohne konische Pore:  $DZ = 200 \text{ U/min}$ ;  $p_R = 80 \text{ bar}$ ;  $c_{b,H_2} \approx 865 \text{ bis } 1130 \text{ mol/m}^3$ ;  $c_{b,C_6H_{12}} \approx 3886 \text{ bis } 6808 \text{ mol/m}^3$ .



## 6 Zusammenfassung

---

### Hintergrund

Im Bereich dreiphasiger, heterogen-katalysierter Reaktionen spielt die Kenntnis von Wärme- und Stofftransportprozessen außerhalb und innerhalb eines porösen Pellets bei der Modellierung und dem Scale-up industrieller Prozesse eine bedeutende Rolle. Im Partikel treten dabei sowohl der Stoff- und Wärmetransport als auch die chemische Reaktion gleichzeitig auf. Üblicherweise wird das klassische Modell von Thiele und Zeldovich zur Beschreibung dieser Prozesse verwendet; zur Berechnung der externen Wärme- und Stofftransportkoeffizienten werden meist (semi)empirische Korrelationen eingesetzt. Die häufig getroffene Annahme einer Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport gestattet es, Stofftransportparameter über Korrelationen des Wärmetransports zu ermitteln und umgekehrt. Diese herkömmlichen Konzepte beruhen auf der Annahme, dass (nur) die hydrodynamischen Eigenschaften eines reaktiven Systems den Stoff- bzw. Wärmetransport beeinflussen; einem möglichen Einfluss der chemischen Reaktion wird meist wenig Aufmerksamkeit geschenkt.

Im Gegensatz hierzu berücksichtigt die so genannte Oszillations-Theorie die Wechselwirkungen zwischen chemischen Reaktionen mit Gas- und/oder Wärmeproduktion und dem externen bzw. internen Stofftransport durch eine periodische Gas- oder Dampfblasenbildung in den Katalysatorporen. Bei gasproduzierenden Reaktionen wie z.B. der Zersetzung von Wasserstoffperoxid wird eine oszillierende Bewegung der Flüssigkeit durch die Bildung von Blasen aufgrund einer lokalen Übersättigung der Flüssigphase im Porensystem hervorgerufen. Im Falle von exothermen Reaktionen wie z.B. Hydrierreaktionen werden die Blasen aufgrund einer lokalen Überhitzung gebildet.

Es scheint offensichtlich, dass diese oszillierende Bewegung der Flüssigphase im Inneren der Poren den äußeren und den inneren Stoff- und Wärmetransport beeinflusst; daher muss die Gültigkeit konventioneller Ansätze analysiert und in Frage gestellt werden, um Fehlinterpretationen bei der Beurteilung von Experimenten bzw. bei der Auslegung von industriellen Prozessen zu vermeiden.

### **Ziel und Umfang der Untersuchungen**

Obwohl das Auftreten von Gasblasen bei dreiphasigen, heterogen-katalysierten exothermen Reaktionen bereits gezeigt werden konnte [42], sind die Mechanismen der Interaktion zwischen Stoff- und Wärmetransport und Reaktion nicht vollständig geklärt. Als Modellreaktion wurde die Hydrierung von 1-Hexen gewählt; 1-Hexen und n-Hexan sind gut handhabbar, bei Raumtemperatur flüssig und weisen einen hohen Dampfdruck bei moderaten Temperaturen auf. Für die Experimente wurden ein Reaktor mit Sichtfenster (Vorversuche, visuelle Beobachtung), ein Rührkesselreaktor und ein Ringspaltreaktor verwendet. In den beiden letztgenannten Reaktoren erfolgte die Messung der effektiven Reaktionsrate eines katalytischen Einzelpellets mit gleichzeitiger Temperaturmessung zwischen dem Zentrum des Pellets und der flüssigen Bulkphase bei unter- und überkritischen Bedingungen sowie unterschiedlichen Reynolds-Zahlen. Die intrinsische Kinetik wurde unter Verwendung des Rührkessels ermittelt; im Ringspaltreaktor wurde auch ein (chemisch inertes) beheiztes Kupferpellet zur Validierung empirischer Wärmetransportkorrelationen eingesetzt.

Mittels der Temperaturmessung sollte herausgefunden werden, ob der Übergang vom unterkritischen in den überkritischen Zustand sowohl der flüssigen Phase im Inneren des katalytischen Pellets als auch der Bulkphase einen besonderen Einfluss auf die effektive Reaktionsrate ausübt. Die Oszillationen sollten leicht unterhalb der kritischen Temperatur verstärkt auftreten. Dementgegen ist eine Blasenbildung im überkritischen Zustand der Bulkphase nicht mehr möglich.

Da die Oszillationen einen starken Einfluss auf die hydrodynamischen Parameter an der Oberfläche des katalytischen Pellets haben sollten, wurden die konventionellen Korrelationen bzgl. des Wärme- und Stofftransportes eingehend überprüft. Die Wärmetransportkoeffizienten wurden hierzu mit den Korrelationen für den erzwungenen konvektiven Wärmetransport berechnet und mit den experimentell ermittelten Werten verglichen. Anhand der experimentell bestimmten Nusselt-Zahlen sollte bei der katalytischen Reaktion ein möglicher Einfluss von Oszillationen auf den Wärmetransport quantifiziert werden. Die Untersuchung der Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport war ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit. Darüber hinaus sollten die Eigenschaften der Hydrierreaktion mit den Eigenschaften gasproduzierender Reaktionen und klassischer Siedeprozesse verglichen werden.

### **Ergebnisse**

#### *Visuelle Beobachtungen*

Bei Temperaturen oberhalb von 210 °C konnten auf dem Ni-Katalysatorpellet charakteristische Oberflächeneffekte beobachtet werden, die einem unterkühlten Blasen-

sieden ähnelten. Die Intensität der Blasenbildung konnte durch eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks und der hieraus resultierenden erhöhten Wärmeproduktion gesteigert werden. Die Beobachtungen bei überkritischen Temperaturen zeigten ein ähnliches Muster, das allerdings auf Dichtefluktuationen aufgrund der Überhitzung der Katalysatoroberfläche zurückzuführen war.

#### *Untersuchungen im Rührkesselreaktor*

Die Löslichkeit von Wasserstoff in 1-Hexen wurde im Temperaturbereich von 22 bis 215 °C und im Druckbereich von 10 bis 80 bar bestimmt. Der Löslichkeitskoeffizient folgte dem Henry-Gesetz. Die intrinsische Kinetik wurde im Bereich von 80 bis 140 °C und bei Bedingungen, die jegliche Stofftransportlimitierung ausschlossen (kleine Partikel), ermittelt. Die Reaktionsordnungen bzgl. 1-Hexen und H<sub>2</sub> sowie die Aktivierungsenergie wiesen für Hydrierreaktionen typische Werte auf.

Da die mit einem einzelnen Katalysatorpellet gemessene Reaktionsgeschwindigkeit um zwei bis drei Größenordnungen unterhalb der intrinsischen Reaktionsrate lag, war die Annahme einer beträchtlichen Stofftransportlimitierung offensichtlich. Eine erste detaillierte Analyse ließ vermuten, dass der externe Stofftransport von Wasserstoff geschwindigkeitsbestimmend ist (Bild 5.14 und 5.15). Dies impliziert die Möglichkeit, die effektive Reaktionsgeschwindigkeit durch verstärktes Rühren zu erhöhen, was sich experimentell - insbesondere bei hohen Temperaturen - nicht bestätigte (Bild 5.16).

Der Wärmetransportkoeffizient zeigte eindeutig eine Abhängigkeit von der Wärmestromdichte (Bild 5.17) und die effektive Reaktionsrate (Bild 5.19) konnte nicht auf Basis der Analogie von Wärme- und Stofftransport mit der gemessenen Temperaturdifferenz zwischen dem Pelletzentrum und der Bulkphase (Bild 5.20) korreliert werden. Diese Fakten entsprechen den typischen Eigenschaften eines Oszillationsprozesses. Dennoch zeigte das Reaktionsverhalten beim Übergang vom unterkritischen in den überkritischen Zustand keine Anomalie, wie sie im Zuge der Oszillationstheorie vorhergesagt wird.

#### *Untersuchungen im Ringspaltreaktor*

Unter Prozessbedingungen, bei denen nur eine erzwungene Konvektion und kein Blasensieden auftraten, wurden die konventionellen Wärmetransportkorrelationen mit dem chemisch inerten, elektrisch beheizten Kupferpellet überprüft. Die hierbei experimentell bestimmten Nu-Zahlen stimmten bei Temperaturen deutlich unterhalb des kritischen Punktes zufriedenstellend mit den Berechnungen überein. Nahe der kritischen Temperatur zeigten sich allerdings deutliche Abweichungen zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Nusselt-Zahlen.

Beim Blasensieden zeigte sich unter Verwendung des Kupferpellets, dass die Nu-Zahlen zwei- bis dreimal über den Nusselt-Zahlen bei einer Blasenunterdrückung lagen; ein deutlicher Einfluss des Siedeprozesses war also zu erkennen (Bild 5.28).

Auch der Einfluss eines Fremdgases ( $N_2$ ) wurde anhand des Kupferpellets in einem weiten Partialdruckbereich untersucht. Die Nu-Zahlen verringerten sich mit ansteigendem  $N_2$ -Partialdruck und erreichten schließlich Werte, die nahezu denjenigen bei einer unterdrückten Blasenbildung entsprachen (Bild 5.30). Der reduzierte Wärmetransport in Gegenwart eines Fremdgases ist wahrscheinlich eine Folge der erhöhten Gaslöslichkeit in der direkten Umgebung des Pellets aufgrund seiner deutlich erhöhten Oberflächentemperatur und eines nicht ausreichenden Stofftransportes der gasförmigen Komponente hin zur wachsenden Blase.

Im Zuge der katalytischen Experimente wurden sowohl die Temperaturdifferenz zwischen dem Zentrum des Pellets und der flüssigen Bulkphase als auch die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Reynolds-Zahlen, Bulktemperaturen und Drücken gemessen.

Hierbei wurde das gleiche Verhalten wie im Rührkesselreaktor beobachtet, d.h.

- (i) bei niedrigen Bulktemperaturen stieg die effektive Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Re-Zahl an und die Temperaturdifferenz sank (Bild 5.32) und
- (ii) bei hohen Temperaturen zeigte die effektive Reaktionsrate keine Abhängigkeit von der Re-Zahl und die Temperaturdifferenz nahm (dennoch) ab (Bild 5.33).

Bei hohen Bulktemperaturen wurde also der enorme Einfluss der periodisch auftretenden Oszillationen erneut deutlich. Offensichtlich haben diese Oszillationen aufgrund der intensiven Störung der Diffusionsgrenzschicht im Vergleich zur erzwungenen Konvektion einen deutlich größeren Effekt auf den externen Stofftransport; dies gilt auch bei hohen Re-Zahlen. Beachtet man den Blasenabriss, wobei der Blasenabreißdurchmesser mit zunehmender Flussgeschwindigkeit sinkt und die Abreißfrequenz steigt, so lässt sich die abnehmende Temperaturdifferenz mit der ansteigenden Wärmeleitfähigkeit und einer erhöhten Energieabfuhr aufgrund der intensivierten Verdampfung erklären. Bei auftretenden Oszillationen setzt sich die Grenzschicht aus den Gasblasen, die die Katalysatorporen verlassen und der umgebenden Flüssigphase zusammen. Da kleinere Blasendurchmesser zu einem geringeren Gasgehalt führen, ergeben sich in umgekehrter Weise höhere Wärmeleitfähigkeiten.

Weiterhin zeigte sich bei niedrigen Temperaturen eine vergleichsweise gute Übereinstimmung der Nu-Zahlen der katalytischen bzw. Cu-Pellet-Experimente mit konventionellen Korrelationen (Bild 5.32). Im Gegensatz hierzu lagen die experimentell bestimmten Nu-Zahlen bei hohen Temperaturen unter Verwendung des katalytischen

Pellets aufgrund starker Oszillationen um einen Faktor von bis zu 3 oberhalb der nach Korrelationen berechneten bzw. der mit dem Cu-Pellet (bei einer Blasenunterdrückung) ermittelten Nu-Zahlen (Bild 5.33).

#### *Vergleich zwischen der exothermen und der gasproduzierenden Reaktion*

Bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid [42] tritt die Blasenbildung aufgrund einer Übersättigung der Flüssigphase mit dem gasförmigen Produkt ( $O_2$ ) auf, wohingegen bei der Hydrierreaktion eine lokale Überhitzung des Pellets für die Oszillationen verantwortlich ist. Obwohl sich der Mechanismus der Blasenbildung von dem exothermer Reaktionen unterscheidet, wiesen beide Systeme das gleiche Verhalten hinsichtlich der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit, der Temperaturdifferenz und dem Wirkungsgrad auf (vgl. Bild 5.32 und Bild 5.33 mit Bild 5.40 und Bild 5.42). Wiederum gilt es, die Gültigkeit der konventionellen Modelle zur Beschreibung der chemischen Reaktion im Katalysatorkorn (z.B. das Thiele/Zeldovich-Modell), empirischer Stoff- und Wärmetransportkorrelationen sowie der Analogie zwischen Stoff- und Wärmetransport zu hinterfragen.

#### *Interpretation mittels verschiedener Modelle*

Die Hydrierung von 1-Hexen folgte im untersuchten Temperatur- und Druckbereich weder den klassischen Beschreibungen des externen Stoff- und Wärmetransports (z.B. der Chilton/Colburn-Analogie) noch dem Modell von Thiele und Zeldovich. Beispielsweise können diese Modelle die Unabhängigkeit der effektiven Reaktionsrate von der Re-Zahl bei hohen Temperaturen nicht erklären. Weiterhin war der Porennutzungsgrad nach Thiele und Zeldovich im Vergleich zum experimentell bestimmten Nutzungsgrad zu hoch und die Abweichung nahm mit steigender Temperatur zu.

Dementgegen waren eine Interpretation der experimentellen Befunde und deren Abweichungen von den klassischen Berechnungen mit der Oszillationstheorie teilweise möglich. So konnte die Unabhängigkeit des externen Stofftransportes von der Re-Zahl bei hohen Temperaturen durch die drastische Störung der Grenzschicht aufgrund der periodischen Blasenbildung (ähnlich zu herkömmlichen Siedeprozessen) erklärt werden. Bei Temperaturen in der Nähe des kritischen Punktes stimmten die berechneten effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten nach Ansätzen der Oszillationstheorie mit den experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten sogar sehr gut überein (Bild 5.48). Da das ursprüngliche Oszillationsmodell auf einer einheitlichen Makroporenverteilung beruht, musste eine weitergehende Analyse des komplexen Zwischenspiels aus physikalischen und chemischen Interaktionen zwischen kleinen und großen Poren angestellt werden. Hierzu wurden spezifische geometrische Relationen (Mantelfaktor  $\xi$ ) eingeführt, die sich auf die Porengrößenverteilung beziehen. Der Mantelfaktor  $\xi$  beschreibt hierbei den Anteil derjenigen Poren, die eine os-

zillierende Pore umgeben und nur der Wärmeproduktion dienen. Dieser Faktor wird mit ansteigender Temperatur immer geringer, bis schließlich am kritischen Punkt in allen Poren Oszillationen auftreten (Bild 5.52).

### **Fazit**

Unter Oszillationsbedingungen wurden die Grenzen konventioneller Ansätze zur Beschreibung des internen und externen Stoff- und Wärmetransportes bei dreiphasig katalysierten Reaktionen dargestellt und ausführlich diskutiert.

Die Oszillationstheorie liefert hierbei gute Erklärungen des Reaktionsverhaltens in Abhängigkeit von der Hydrodynamik und der Porenstruktur eines Katalysators und beschreibt weiterhin den Einfluss der Prozessparameter wie Fluidtemperatur und Druck. Dennoch kann die Oszillationstheorie nicht alle experimentellen Befunde erklären, so z.B. die Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Konzentration oder das Reaktionsverhalten beim Übergang vom unterkritischen in den überkritischen Zustand.

Offensichtlich müssen weitere Untersuchungen angestellt werden, um noch bessere Verfahren zur Modellierung und zum Scale-up mehrphasiger chemischer Prozesse zu entwickeln.

## 7 Summary

---

### Background

In the field of three-phase catalytic reactions, the knowledge of heat and mass transfer around and inside a catalyst pellet plays an important role in the modelling and scale-up of industrial processes. In the catalyst particle, mass and heat transfer takes place simultaneously with a chemical reaction. Conventionally, the Thiele and Zeldovich model is used to describe these processes. The evaluation of external heat and mass transfer coefficients is mainly based on (semi) empirical correlations. The prevalent assumption of heat and mass transfer analogy allows one to derive the mass transfer parameters from the heat transfer correlations and vice versa. These traditional concepts are established on the assumption that (only) hydrodynamic properties of a reactive system control mass and heat transfer. No particular attention is paid to a possible influence of chemical reactions.

In contrast, the so-called oscillation theory considers the interplay between the chemical reaction with gas and/or heat production and external and internal mass transfer as a result of the oscillating formation of gas and/or vapor bubbles inside the catalyst pores. In case of a gas producing reaction, e.g. decomposition of hydrogen peroxide, such an oscillatory motion of liquid is caused by bubble appearance due to local supersaturation of the liquid phase in the porous system. In exothermic reactions, e.g. hydrogenation reactions, the bubbles are generated owing to local overheating.

It seems obvious that oscillatory motion of liquid inside the pores should affect external and internal mass and heat transfer and, therefore, the applicability of conventional approaches should be analyzed so as to avoid misinterpretations in evaluation of experiments and design of industrial processes.

### Aim and scope of investigations

Although the occurrence of gas-vapor bubbles has already been demonstrated in three-phase catalytic exothermic reactions [42], there is so far a lack of understanding with regard to the mechanism of the complex interactions between mass and heat transfer and a chemical reaction. The hydrogenation of 1-hexene was chosen as



a model reaction. 1-hexene and n-hexane are easily managed; are liquid at room temperature and have high vapor pressures at moderate temperatures.

The experimental research was conducted in a reactor with an inspection window (pretests, visual observations), in a stirred tank reactor and in a circular orifice reactor. In the latter two, the effective reaction rate of a single catalyst pellet was measured at subcritical and supercritical conditions and different Reynolds numbers. The temperature difference between the catalyst center and the liquid bulk phase was recorded simultaneously. The intrinsic kinetics was determined using the stirred tank reactor and in the circular orifice reactor a heated single (chemically inert) copper pellet was used to validate empirical heat transfer correlations.

Owing to the measurement of temperature, it should be possible to verify whether the transition from the subcritical to the supercritical state of the liquid phase, either of the liquid bulk or inside the pellet, has a pronounced impact on the effective reaction rate. The oscillations should be very intensive at temperatures slightly below the critical point; on the other hand, they should not exist if the bulk fluid is supercritical.

Since oscillations should have a strong effect on hydrodynamic parameters around the catalyst pellet, the conventional correlations for external mass and heat transfer are scrutinized. The empirical correlations of forced convection heat transfer were employed to calculate heat transfer coefficients. These computed values were compared with those obtained in the experiments. The experimentally determined Nu numbers should allow one to quantify of a possible influence of oscillations on mass and heat transfer in the catalytic reaction. The investigation of the analogy between heat and mass transfer was also part of this work. Moreover, the properties of the hydrogenation reaction should be compared with those of reactions with gas formation and classical nucleate boiling processes.

## Results

### *Visual observation*

At temperatures over 210 °C, one could observe some specific spots on the catalyst surface that were similar to bubble nuclei in typical subcooled nucleate boiling processes. The frequency of nuclei formation could be intensified by an increase in the hydrogen partial pressure because of an inherent rise in heat production. The analogous pattern could be observed at supercritical temperatures that could be explained by a fluctuation of fluid density due to overheating of the catalyst surface.

*Investigations in the stirred tank reactor*

The solubility of hydrogen in 1-hexene was measured in the temperature range from 22 to 215 °C and hydrogen partial pressures from 10 to 80 bar. Thereby, the solubility coefficient obeyed Henry's law. The intrinsic kinetics was determined under conditions excluding any mass transfer limitations (small particles) in a range of temperature between 80 and 140 °C. The reaction orders with regard to 1-hexene and hydrogen as well as the activation energy corresponded to the typical values of other hydrogenation reactions.

Since the reaction rate observed in experiments with a single catalyst particle was by two to three orders of magnitude less than the intrinsic reaction rate, conclusions about considerable mass transfer limitations were made. The first detailed analysis showed that external mass transfer of hydrogen has to be the rate-controlling step (figure 5.14 and 5.15). This should imply a possibility of increasing the effective reaction rate by more intensive stirring, which was not supported by the experimental data, especially, at high temperatures (figure 5.16).

The heat transfer coefficients indicated a distinctive dependence on heat flux (figure 5.17) and the effective reaction rate (figure 5.19) and measured temperature difference between the center of a catalyst particle and the liquid bulk (figure 5.20) failed to be correlated on the basis of the mass and heat transfer analogy. These facts confirm the typical features of an oscillation process. Nevertheless, the reaction behavior gave no evidence of the anomaly predicted by the oscillation model at the transition from subcritical to supercritical state.

*Investigations in the circular orifice reactor*

The heat transfer experiments with the chemically inert copper pellet heated electrically inside allowed one to verify the conventional heat transfer correlations under conditions of forced convection without nucleate boiling. The experimental Nusselt numbers sufficiently corresponded to the conventional equations at temperatures far less than the critical point. However, considerable discrepancy between the measured and calculated Nusselt numbers occurred near the critical temperature.

Under conditions of nucleate boiling, the copper pellet experiments delivered Nusselt numbers which were twice as high in comparison with a suppressed bubble formation and, thus, a distinctive influence of nucleate boiling process on heat transfer was given (figure 5.28).

The effect of an inert gas ( $N_2$ ) on nucleate boiling was also investigated in a wide range of its partial pressure. The Nu number lessened with increasing  $N_2$  partial pressure and approached the values corresponding to the suppressed bubble formation

(figure 5.30). When applying an inert gas, the decline in heat transfer is supposedly a result of an increased solubility of nitrogen in the vicinity of the copper pellet because of a considerably higher temperature of its surface and insufficient mass transport of the gaseous component to the growing bubble.

In the catalytic experiments, the temperature difference between the catalyst pellet center and the fluid bulk phase as well as the effective reaction rate were measured at different Reynolds numbers, fluid temperatures and pressures.

The same behavior as in the stirred tank reactor was observed, viz:

- (i) At low bulk temperatures, the effective reaction rate grew with increasing Reynolds number whereas the temperature difference reduced (figure 5.32).
- (ii) At higher bulk temperatures, the effective reaction rate was independent from Reynolds number whereas the temperature difference decreased again (figure 5.33).

Under high liquid temperatures, the enormous impact of periodical bubble formation on the external mass transfer became obvious. Apparently, oscillations in comparison to forced convection had a much greater and probably overwhelming effect on the external mass transfer due to intensive perturbations of the diffusion boundary layer even at high Re-numbers. Taking into account the departure of the bubbles, a decrease in the temperature difference at high liquid temperatures (and increasing Re-numbers) could be explained by a rise in the effective heat conductivity and by the more intensive energy withdrawal through enhanced evaporation. As the flow velocity was raised the bubble break-off diameter decreased and the torn-off frequency increased. Actually, under oscillations, the boundary layer comprises the gas bubbles escaping the catalyst pores and the liquid phase. A decrease in the break-off diameter leads to less gas in the boundary layer and, consequently, to higher effective heat conductivity.

Furthermore, at low liquid temperatures, there was a comparatively good correspondence between the Nu numbers obtained from the catalytic experiments, Cu-pellet experiments and conventional correlations (figure 5.35). In contrast, at high temperatures, the experimentally determined Nu numbers were by a factor up to 3 higher if compared to the values calculated with correlations or determined experimentally in the Cu-pellet experiments under suppression of nucleate boiling, which was a result of intensive oscillations.

### *Comparison of the exothermic reaction and the gas producing reaction*

In the hydrogen peroxide decomposition [42], the bubble generation occurs due to supersaturation of the liquid phase with the gaseous product ( $O_2$ ), whereas a local

superheating of the catalyst pellet is responsible for the oscillatory behavior in the hydrogenation reaction. Although the mechanism of the bubble formation differs from that in exothermic reactions, both these systems exhibited similar performance in regard to the dependence of the effective reaction rate, temperature difference and effectiveness factor (compare figure 5.32 and 5.33 with figure 5.40 and 5.42). Again, the validity of the conventional model for the description of a chemical reaction in the catalyst bulk (e.g. the Thiele/Zeldovich model), the empirical mass and heat transfer correlations and the analogy between mass and heat transfer has to be put into question.

#### *Interpretation by means of different models*

The hydrogenation of 1-hexene did not comply with classical descriptions of external mass and heat transfer (e.g. the Chilton and Colburn analogy) and the Thiele/Zeldovich model. For example, these conventional methods failed to explain the absence of any effect of Re number on the effective reaction rate at high temperatures. Furthermore, the pore effectiveness factor according to the Thiele/Zeldovich model was too high in comparison with the experimentally determined pore effectiveness factor, and the deviation grew with increase in temperature.

To a certain degree, the oscillation model could explain the results observed in the experiments and their deviations to classical calculations. For instance, at high temperatures, due to the rigorous disturbance of the boundary layer by the oscillatory bubble formation (similar to nucleate boiling), the independence of external mass transfer from the Re number was elucidated. At temperatures near the critical point, the calculation of the effective reaction rate according to the oscillation model demonstrated a comparatively good match for the observed reaction rate (figure 5.48). Since the original oscillation model describes only the uniform macropores, the more detailed insights into the complex interplay of physical and chemical interactions between big and small pores was provided. The specified geometric relations (mantle factor  $\xi$ ) based on the pore size distribution was introduced. The mantle factor  $\xi$  reflects the fraction of the pores attached to an oscillating pore. If the temperature rises, it decreases until all pores perform the oscillations at temperatures near the critical point (figure 5.52).

#### **Conclusion**

Under oscillatory conditions in a catalyst pellet, the limits of conventional approaches to describe the internal and external mass and heat transfer in three-phase catalytic reactions were stated and discussed in detail.

In contrast to common models, the oscillation theory delivers a good explanation of the reaction behavior including the influence of process parameters (especially temperature, pressure, hydrodynamics and catalyst pore structure) on the observed reaction rate. Nevertheless, the oscillation theory failed to confirm some of its predictions, e.g. the reaction rate dependence on concentration, as well as the reaction behavior at transition from subcritical to supercritical state.

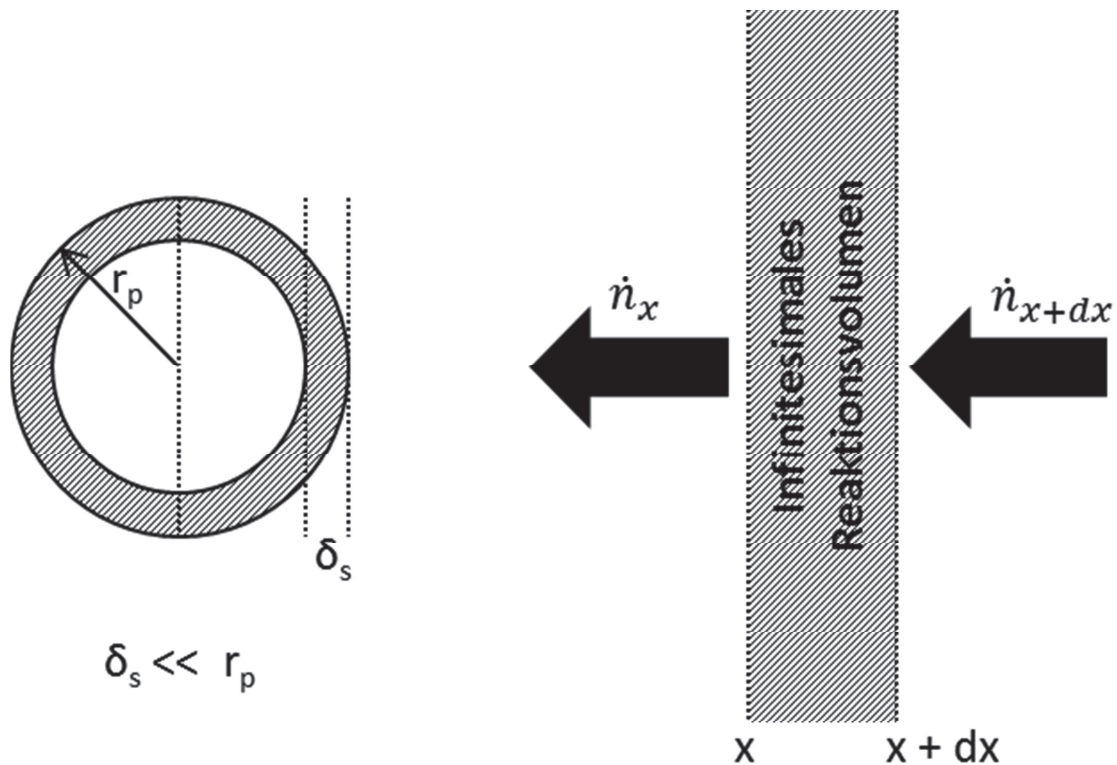
Obviously, further comprehensive research is needed in order to develop improved procedures for the modelling and scale-up of chemical multi-phase processes.

## 8 Anhang

Im vorliegenden Anhang finden sich sowohl Herleitungen, Tabellen ausgewählter Messergebnisse und Berechnungen als auch die Korrelationen zur Beschreibung der physikalischen Stoffgrößen mit den dazugehörigen Diagrammen.

### 8.1 Anhang A: Herleitungen wichtiger Gleichungen

#### 8.1.1 Stoffbilanz unter der Annahme einer ebenen Platte



**Bild 8.1** Schematische Darstellung des infinitesimalen Reaktionsvolumens; unter der Annahme, dass die Reaktionsschicht der Dicke  $\delta_s$  viel kleiner ist als der Partikeldurchmesser  $r_p$  kann die Reaktionsschicht als ebene Platte betrachtet werden.

$$\begin{aligned}
 A_p \cdot D_{H_2,eff} \cdot \frac{dc_{H_2}}{dr} \Big|_{x+dx} - A_p \cdot D_{H_2,eff} \cdot \frac{dc_{H_2}}{dr} \Big|_x &= A_p \cdot dx \cdot k_v \cdot c_{C_6H_{12}}^m \cdot c_{H_2}^n \\
 &= A_p \cdot D_{C_6H_{12},eff} \cdot \frac{dc_{C_6H_{12}}}{dr} \Big|_{x+dx} - A_p \cdot D_{C_6H_{12},eff} \cdot \frac{dc_{C_6H_{12}}}{dr} \Big|_x
 \end{aligned} \tag{8.1}$$

Mit:

$$\frac{dc}{dx} \Big|_{x+dx} = \frac{d^2c}{dx^2} \Big|_{x+dx} + \frac{dc}{dx} \Big|_x \tag{8.2}$$

ergibt sich Gleichung 8.1 zu:

$$D_{eff,i} \cdot \frac{d^2c_i}{dx^2} = k_v \cdot c_{C_6H_{12}}^m \cdot c_{H_2}^n \tag{8.3}$$

### 8.1.2 Überschusskriterium $\psi_{int}$ im Inneren des Partikels

Ausgehend von Gleichung 8.3 kann ein Zusammenhang zwischen der Hexen- und der Wasserstoffkonzentration im Inneren des Pellets hergestellt werden:

$$D_{eff,H_2} \cdot \frac{d^2c_{H_2}}{dx^2} = D_{eff,C_6H_{12}} \cdot \frac{d^2c_{C_6H_{12}}}{dx^2} \tag{8.4}$$

Einmaliges Integrieren führt auf:

$$D_{eff,H_2} \cdot \frac{dc_{H_2}}{dx} = D_{eff,C_6H_{12}} \cdot \frac{dc_{C_6H_{12}}}{dx} + A \tag{8.5}$$

Sowohl für den Wasserstoff als auch Hexen gilt an der Stelle  $x = 0$ :

$$\frac{dc_i}{dx} \Big|_{x=0} = 0 \tag{8.6}$$

D.h.:  $A = 0$

$$D_{eff,H_2} \cdot \frac{dc_{H_2}}{dx} = D_{eff,C_6H_{12}} \cdot \frac{dc_{C_6H_{12}}}{dx} \tag{8.7}$$

Erneutes Integrieren führt auf:

$$D_{eff,H_2} \cdot c_{H_2} = D_{eff,C_6H_{12}} \cdot c_{C_6H_{12}} + B \tag{8.8}$$

An der äußeren Oberfläche, also bei  $x = r_p$  gilt:

$$c_i \Big|_{x=r_p} = c_{s,i} \tag{8.9}$$



D.h.:

$$B = D_{eff,H_2} \cdot c_{s,H_2} - D_{eff,C_6H_{12}} \cdot c_{s,C_6H_{12}} \quad (8.10)$$

Führt man nun dimensionslosen Größen

$$\bar{c}_{H_2} = \frac{c_{H_2}}{c_{s,H_2}} \quad \text{und} \quad \bar{c}_{C_6H_{12}} = \frac{c_{C_6H_{12}}}{c_{s,C_6H_{12}}} \quad (8.11)$$

ein, so ergeben die Gleichung 8.8, 8.10 und 8.11:

$$\frac{D_{eff,H_2} \cdot c_{s,H_2}}{D_{eff,C_6H_{12}} \cdot c_{s,C_6H_{12}}} \cdot \bar{c}_{H_2} - \bar{c}_{C_6H_{12}} = \frac{D_{eff,H_2} \cdot c_{s,H_2}}{D_{eff,C_6H_{12}} \cdot c_{s,C_6H_{12}}} - 1 \quad (8.12)$$

Wobei:

$$\psi_{H_2,int} = \frac{D_{eff,H_2} \cdot c_{s,H_2}}{D_{eff,C_6H_{12}} \cdot c_{s,C_6H_{12}}} \quad (8.13)$$

Für  $\psi_{H_2,int} \ll 1$ :

$$\bar{c}_{C_6H_{12}} = 1 \quad (8.14)$$

Für  $\psi_{H_2,int} \gg 1$ :

$$\bar{c}_{H_2} = 1 \quad (8.15)$$

### 8.1.3 Porennutzungsgrad und modifizierter Thiele-Modul

In Gleichung 8.3 werden die dimensionslosen Größen aus Gleichung 8.11 sowie die dimensionslose Ortskoordinate  $\bar{x} = \frac{x}{r_p}$  eingesetzt. Für die Bilanz des Wasserstoffs folgt:

$$\frac{d^2 \bar{c}_{H_2}}{d\bar{x}^2} = r_p^2 \cdot \frac{k_v \cdot c_{s,C_6H_{12}}^m \cdot c_{s,H_2}^{n-1}}{D_{eff,H_2}} \cdot \bar{c}_{C_6H_{12}}^m \cdot \bar{c}_{H_2}^n \quad (8.16)$$

Geht man von einem Überschuss an Hexen aus, d.h.  $\psi_{H_2,int} \ll 1$  so wird Gleichung 8.16 unabhängig vom Profil der Hexenkonzentration bzw. wird die Hexenkonzentration im Inneren des Pellets als konstant angenommen:

$$\frac{d^2 \bar{c}_{H_2}}{d\bar{x}^2} = r_p^2 \cdot \frac{k_v \cdot c_{s,C_6H_{12}}^m \cdot c_{s,H_2}^{n-1}}{D_{eff,H_2}} \cdot \bar{c}_{H_2}^n = \chi^2 \cdot \bar{c}_{H_2}^n \quad (8.17)$$

Substituiert man die erste Ableitung der Konzentration mit

$$\xi(\bar{c}_{H_2}) = \frac{d\bar{c}_{H_2}}{d\bar{x}} \quad (8.18)$$

so lässt sich die zweite Ableitung umschreiben:

$$\frac{d^2\bar{c}_{H_2}}{d\bar{x}^2} = \frac{d\xi}{d\bar{c}_{H_2}} \cdot \frac{d\bar{c}_{H_2}}{d\bar{x}} = \xi \cdot \frac{d\xi}{d\bar{c}_{H_2}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d\xi^2}{d\bar{c}_{H_2}} \quad (8.19)$$

Ein Zusammenführen von Gleichung 8.17 und 8.19 ergibt:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{d\xi^2}{d\bar{c}_{H_2}} = \chi^2 \cdot \bar{c}_{H_2} \quad (8.20)$$

Einmaliges Integrieren, Einsetzen der Randbedingung im Zentrum des Pellets ( $x = 0 \rightarrow \xi = 0$  und  $c_{H_2} = 0$ ) und Resubstituieren führt zu:

$$\frac{d\bar{c}_{H_2}}{d\bar{x}} = \sqrt{\chi^2 \cdot \frac{2}{n+1} \cdot \bar{c}_{H_2}^{n+1}} \quad (8.21)$$

Der Porennutzungsgrad ist definiert als das Verhältnis der tatsächlichen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit zur intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit bei Oberflächenbedingungen:

$$\eta_{Pore} = \frac{r_{eff,v}}{r_{int,v}} = \frac{D_{eff,H_2} \cdot \left. \frac{dc_{H_2}}{dr} \right|_{r=r_p} \cdot \frac{A_p}{V_p}}{k_v \cdot c_{s,H_2}^n \cdot c_{s,C_6H_{12}}^m} \quad (8.22)$$

Unter der Annahme eines kugelförmigen Volumens und unter Verwendung der dimensionslosen Größen ergibt sich Gleichung 8.23 und somit ein Zusammenhang zwischen dem Thiele-Modul und dem Porennutzungsgrad:

$$\eta_{Pore} = \frac{3}{\chi^2} \cdot \left. \frac{d\bar{c}_{H_2}}{d\bar{x}} \right|_{\bar{x}=1} = \frac{3}{\chi} \cdot \sqrt{\frac{2}{n+1}} = \frac{3}{r_p \cdot \sqrt{\frac{n+1}{2} \cdot \frac{k_v \cdot c_{s,C_6H_{12}}^m \cdot c_{s,H_2}^{n-1}}{D_{eff,H_2}}}} = \frac{1}{\phi_{H_2}} \quad (8.23)$$

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich dann nach Gleichung 8.24 berechnen:

$$r_{eff,v} = \eta_{Pore} \cdot k_v \cdot c_{s,C_6H_{12}}^m \cdot c_{s,H_2}^n \quad (8.24)$$

## 8.2 Anhang B: Tabellarische Messergebnisse und berechnete Werte der Ringspaltversuche

**Gemessene Reaktionsgeschwindigkeiten und Temperaturdifferenzen:**

**Tabelle 8.1** Ringspaltversuche bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken:  
 $T_b \approx 80\text{ °C}$ ;  $p_R = 80\text{ bar}$ .

$Re_{erzw}$	$T_b / \text{°C}$	$c_{b,C_6H_{12}} / \text{mol/m}^3$	$c_{b,H_2} / \text{mol/m}^3$	$r_{m,exp} / \text{mol}/(\text{s} \cdot \text{g}_{Kat})$	$\Delta T_{exp} / \text{K}$
1453	79,1	6633	848	$1,90 \cdot 10^{-5}$	5,9
3113	79,1	6601	848	$2,12 \cdot 10^{-5}$	4,1
5199	79,4	6434	850	$2,74 \cdot 10^{-5}$	4,5

**Tabelle 8.2** Ringspaltversuche bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken:  
 $T_b \approx 80\text{ °C}$ ;  $p_R = 40\text{ bar}$ .

$Re_{erzw}$	$T_b / \text{°C}$	$c_{b,C_6H_{12}} / \text{mol/m}^3$	$c_{b,H_2} / \text{mol/m}^3$	$r_{m,exp} / \text{mol}/(\text{s} \cdot \text{g}_{Kat})$	$\Delta T_{exp} / \text{K}$
1448	78,7	6687	415	$6,84 \cdot 10^{-6}$	2,8
3116	78,6	6591	414	$8,03 \cdot 10^{-6}$	1,7
4998	79,5	6451	416	$9,88 \cdot 10^{-6}$	1,5

**Tabelle 8.3** Ringspaltversuche bei hohen Temperaturen und hohen Drücken:  
 $T_b \approx 215\text{ °C}$ ;  $p_R = 80\text{ bar}$ .

$Re_{erzw}$	$T_b / \text{°C}$	$c_{b,C_6H_{12}} / \text{mol/m}^3$	$c_{b,H_2} / \text{mol/m}^3$	$r_{m,exp} / \text{mol}/(\text{s} \cdot \text{g}_{Kat})$	$\Delta T_{exp} / \text{K}$
3325	212,8	4135	1087	$1,02 \cdot 10^{-4}$	27,0
6443	215,3	4012	1078	$1,02 \cdot 10^{-4}$	19,2
9774	214,7	4015	1080	$1,13 \cdot 10^{-4}$	18,3
9798	214,0	3980	1083	$1,31 \cdot 10^{-4}$	18,3
15234	213,8	4041	1084	$1,19 \cdot 10^{-4}$	16,1
20689	214,2	3980	1082	$1,28 \cdot 10^{-4}$	12,5

**Tabelle 8.4** Ringspaltversuche bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken:  
 $T_b \approx 215\text{ °C}$ ;  $p_R = 40\text{ bar}$ .

$Re_{erzw}$	$T_b / \text{°C}$	$c_{b,C_6H_{12}} / \text{mol/m}^3$	$c_{b,H_2} / \text{mol/m}^3$	$r_{m,exp} / \text{mol/(s} \cdot \text{g}_{Kat})$	$\Delta T_{exp} / \text{K}$
3355	215,8	4150	279	$3,05 \cdot 10^{-5}$	6,7
6434	214,8	4192	286	$3,19 \cdot 10^{-5}$	5,8
9790	215,3	4123	283	$3,34 \cdot 10^{-5}$	5,2
9841	215,5	4209	281	$4,18 \cdot 10^{-5}$	6,7
15242	214,0	4219	291	$4,73 \cdot 10^{-5}$	6,3
21657	212,3	4254	301	$4,84 \cdot 10^{-5}$	5,2

**Zur Analyse des Wärmeübergangs - iterative Methode:**

**Tabelle 8.5** Ringspaltversuche bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken:  
 $T_b \approx 80\text{ °C}$ ;  $p_R = 80\text{ bar}$ .

$Re_{erzw}$	$Nu_{exp} / \Delta T = \Delta T_{exp}$	$Nu_{it} / \Delta T = \Delta T_{exp} - \Delta T_{Pr}$	$Nu_{ber}$	$c_{s,H_2,it} / \text{mol/m}^3$	$\Delta T_{Pr} / \text{K}$	$\Delta T_{it} / \text{K}$
1453	48	53	44	474	0,5	5,4
3113	77	93	68	610	0,7	3,4
5199	93	109	92	588	0,7	3,8

**Tabelle 8.6** Ringspaltversuche bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken:  
 $T_b \approx 80\text{ °C}$ ;  $p_R = 40\text{ bar}$ .

$Re_{erzw}$	$Nu_{exp} / \Delta T = \Delta T_{exp}$	$Nu_{it} / \Delta T = \Delta T_{exp} - \Delta T_{Pr}$	$Nu_{ber}$	$c_{s,H_2,it} / \text{mol/m}^3$	$\Delta T_{Pr} / \text{K}$	$\Delta T_{it} / \text{K}$
1448	37	41	44	241	0,3	2,5
3116	69	88	68	319	0,4	1,4
4998	101	139	90	342	0,4	1,1

**Tabelle 8.7** Ringspaltversuche bei hohen Temperaturen und hohen Drücken:  
 $T_b \approx 215\text{ °C}$ ;  $p_R = 80\text{ bar}$ .

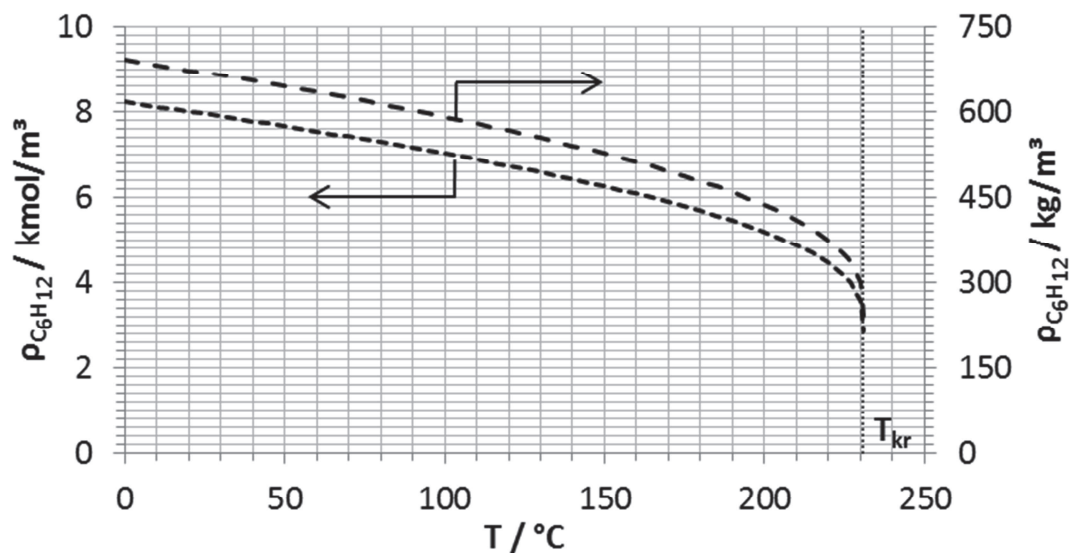
$Re_{erzw}$	$Nu_{exp} / \Delta T = \Delta T_{exp}$	$Nu_{it} / \Delta T = \Delta T_{exp} - \Delta T_{Pr}$	$Nu_{ber}$	$c_{s,H_2,it} / \text{mol/m}^3$	$\Delta T_{Pr} / \text{K}$	$\Delta T_{it} / \text{K}$
3325	134	167	78	743	5,2	21,8
6443	201	305	121	886	6,5	12,7
9774	230	357	156	899	6,5	11,8
9798	247	367	155	881	6,3	13,0
15234	255	416	207	922	6,6	10,4
20689	358	778	259	988	7,1	6,1

**Tabelle 8.8** Ringspaltversuche bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken:  
 $T_b \approx 215\text{ °C}$ ;  $p_R = 40\text{ bar}$ .

$Re_{erzw}$	$Nu_{exp}/$ $\Delta T = \Delta T_{exp}$	$Nu_{it}/$ $\Delta T = \Delta T_{exp} - \Delta T_{Pr}$	$Nu_{ber}$	$c_{s,H_2,it}/$ $mol/m^3$	$\Delta T_{Pr}/K$	$\Delta T_{it}/K$
3355	175	226	82	201	1,5	5,2
6434	204	281	120	221	1,6	4,2
9790	244	363	158	230	1,7	3,5
9841	238	307	159	203	1,5	5,2
15242	273	362	208	217	1,6	4,8
21657	330	494	260	246	1,7	3,5

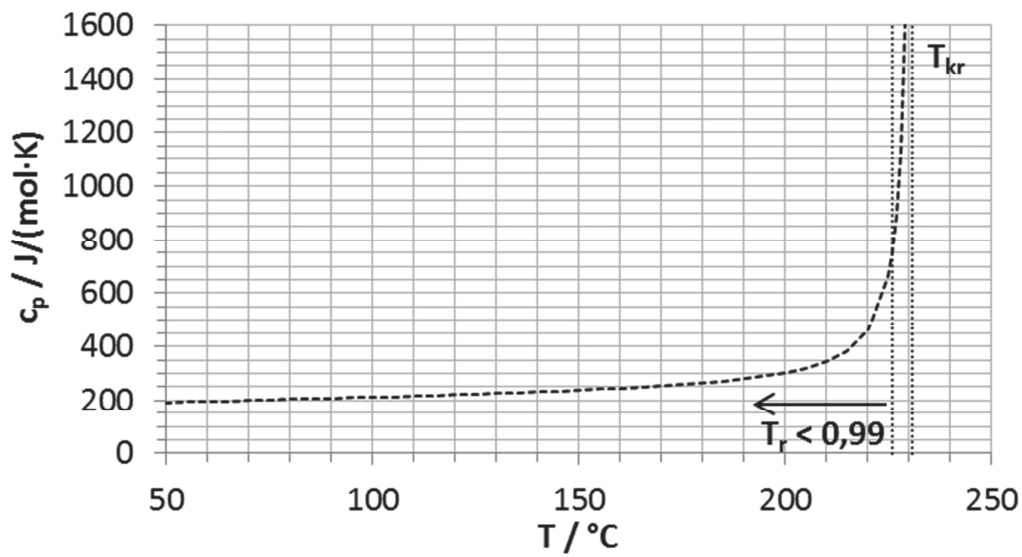
### 8.3 Anhang C: Physikalische Stoffgrößen

Dichte von 1-Hexen [56]: -139,76 bis 230,85 °C



$$\rho_{C_6H_{12}} \left( \frac{kmol}{m^3} \right) = \frac{A}{B^{1 + \left( 1 - \frac{T(K)}{C} \right)^D}} \quad (8.25)$$

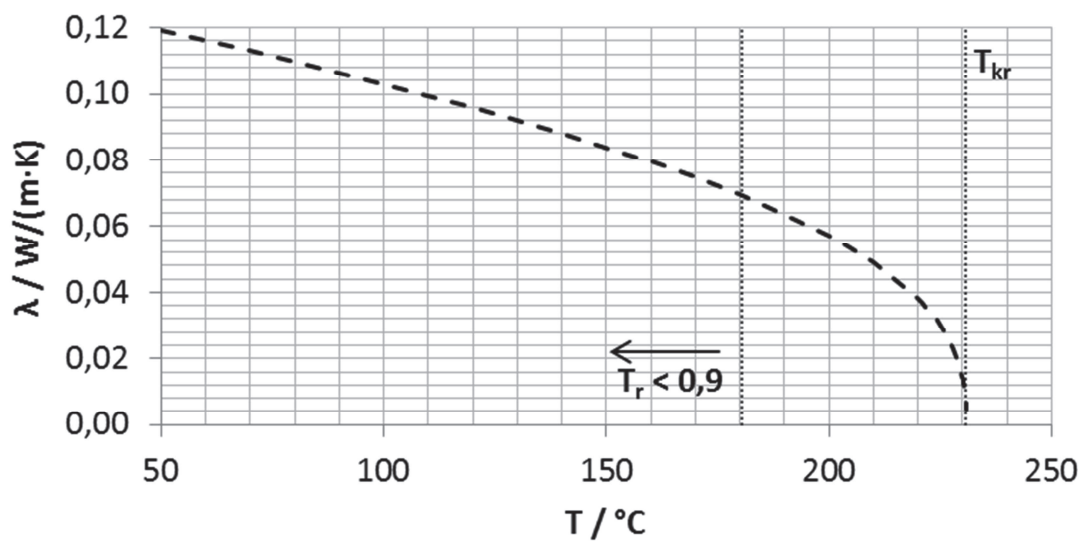
Mit: A = 0,76925; B = 0,26809; C = 504; D = 0,28571

**Wärmekapazität von 1-Hexen [63]:  $T < 0,99 \cdot T_r$** 

$$\frac{c_p - c_p^0}{R} = 1,586 + \frac{0,49}{1 - T_r} + \omega \cdot \left( 4,2775 + \frac{6,3 \cdot (1 - T_r)^{1/3}}{T_r} + \frac{0,4355}{1 - T_r} \right) \quad (8.26)$$

$$\frac{c_p^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)}{R} = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 + a_4 \cdot T^4 \quad (8.27)$$

Mit:  $a_0 = 6,303$ ;  $a_1 = 1,235 \cdot 10^{-2}$ ;  $a_2 = 1,026 \cdot 10^{-4}$ ;  $a_3 = -1,427 \cdot 10^{-7}$ ;  $a_4 = 5,708 \cdot 10^{-11}$ ;  
 $\omega = 0,281$

**Wärmeleitfähigkeit von 1-Hexen [63]:  $T_r < 0,9$** 

$$\lambda = \frac{A \cdot (1 - T_r)^{0,38}}{T^{1/6}} \quad \text{mit} \quad A = \frac{A^* T_b^\alpha}{M^\beta \cdot T_c^\nu} \quad (8.28)$$

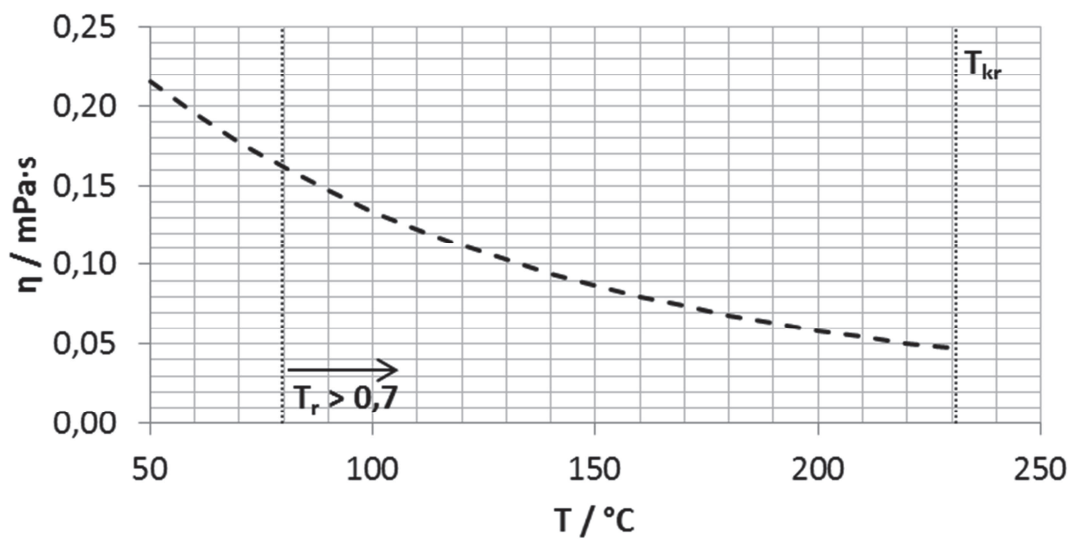
Für Olefine gilt:

$$A^* = 0,0361; \alpha = 1,2; \beta = 1; \nu = 0,167$$

Für gesättigte Kohlenwasserstoffe gilt:

$$A^* = 0,0035; \alpha = 1,2; \beta = 0,5; \nu = 0,167$$

### Dynamische Viskosität von 1-Hexen [63]: $T_r > 0,7$

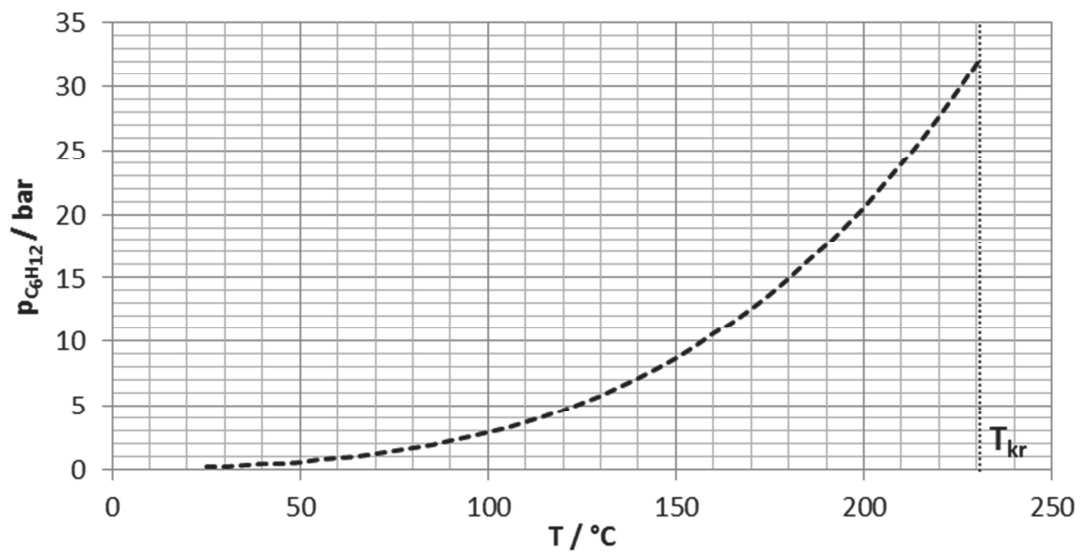


$$\ln\left(\frac{\eta}{\text{mPa} \cdot \text{s}}\right) = \left(\frac{\ln(\eta_b)}{\ln(\alpha \cdot \eta_b)}\right)^\phi \cdot \ln(\alpha \cdot \eta_b) \quad (8.29)$$

$$\text{Mit: } \alpha = 0,248; \phi = \frac{1 - T_r}{1 - T_{br}}; T_r = \frac{T}{T_{kr}}; T_{br} = \frac{T_b}{T_{kr}}$$

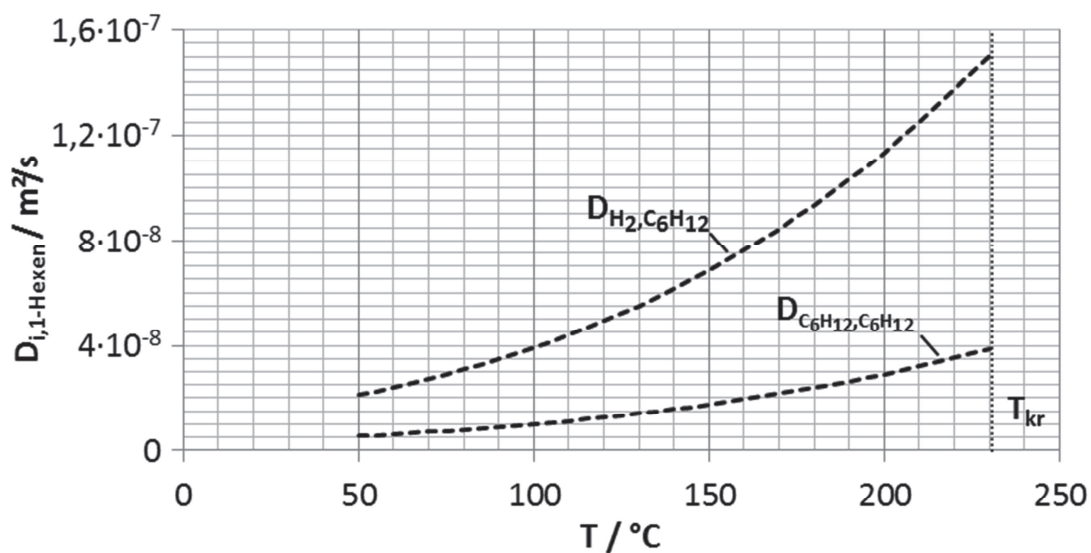
$\eta_b$  : Viskosität bei Siedetemperatur ( $T_b$ ) in  $\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$



**Dampfdruck von 1-Hexen [63]: -139,76 bis 230,85 °C**

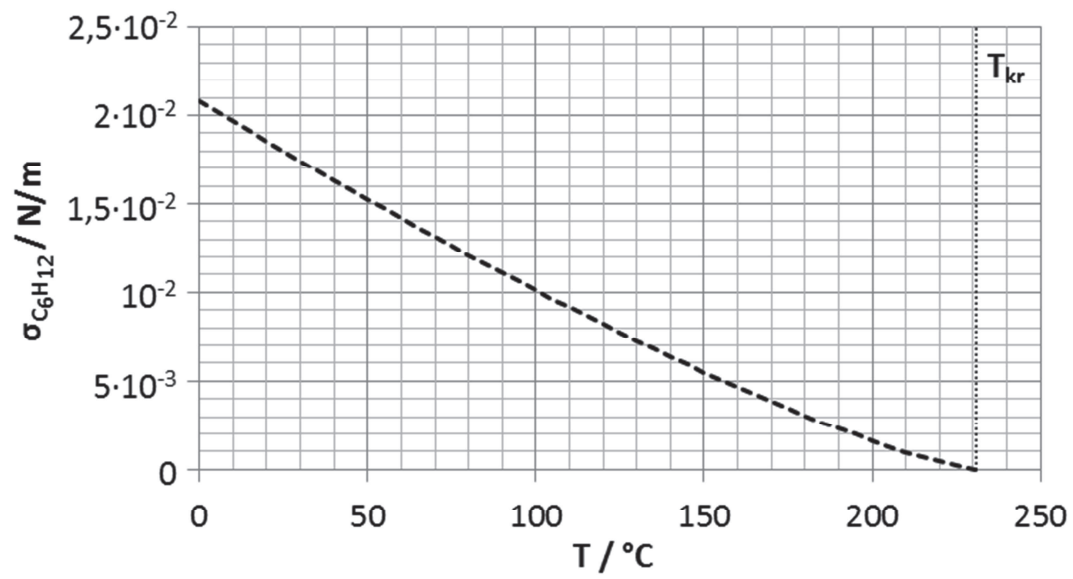
$$p_{C_6H_{12}}(Pa) = \exp \left\{ a + \frac{b}{T(K)} + c \cdot \ln(T(K)) + d \cdot T(K)^e \right\} \quad (8.30)$$

Mit:  $a = 51,9766$ ;  $b = -5104,66$ ;  $c = -4,34844$ ;  $d = 1,17 \cdot 10^{-17}$ ;  $e = 6$

**Diffusionskoeffizienten von 1-Hexen und H<sub>2</sub> in 1-Hexen [64]:**

$$D_{i,C_6H_{12}} = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{T \cdot M_{C_6H_{12}}^{1/2}}{\eta_{C_6H_{12}} \cdot V_i^{0,6}} \quad (8.31)$$

Mit:  $V_{H_2} = 13,75 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ;  $V_{C_6H_{12}} = 133,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ;  $M_{C_6H_{12}} = 84,161 \text{ g/mol}$

**Oberflächenspannung von 1-Hexen [63]: -139,76 bis 230,85 °C**

$$\sigma_{C_6H_{12}} = a \cdot (1 - T_r)^b \quad (8.32)$$

Mit:  $a = 0,055982$ ;  $b = 1,2692$

## 9 Literaturverzeichnis

---

- [1] A. Jess, P. Wasserscheid: Chemical Technology. 1. Auflage, Wiley VCH, 2013.
- [2] E. W. Thiel: Relation between Catalytic Activity and Size of Particle, In: *Industrial & Engineering Chemistry* 31 (1939), Nr. 7, S. 916 - 920.
- [3] C. N. Satterfield: Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis. M.I.T Press, 1970.
- [4] L. B. Datsevich: Alternating motion of liquid in catalyst pores in a liquid/liquid–gas reaction with heat or gas production. In: *Catalysis Today* 79-80 (2003), S. 341 - 348.
- [5] L. B. Datsevich: Oscillations in pores of a catalyst particle in exothermic liquid (liquid–gas) reactions: Analysis of heat processes and their influence on chemical conversion, mass and heat transfer. In: *Applied Catalysis A: General* 250 (2003), Nr. 1, S. 125 - 141.
- [6] L. B. Datsevich: Some theoretical aspects of catalyst behaviour in a catalyst particle at liquid (liquid–gas) reactions with gas production: oscillation motion in the catalyst pores. In: *Applied Catalysis A: General* 247 (2003), Nr. 1. S. 101 - 111.
- [7] L. B. Datsevich: Oscillation Theory Part 2. Heat Flux from the Catalyst Surface. Contradiction to the Thiele/Zeldovich Model. In: *Applied Catalysis A: General* 273 (2004), Nr. 1-2, S. 151 - 156.
- [8] L. B. Datsevich: Oscillation theory Part 4. Some dynamic peculiarities of motion in catalyst pores. In: *Applied Catalysis A: General* 294 (2005), Nr.1, S.22 - 33.
- [9] L. B. Datsevich: Oscillation theory Part 3: Enhancement of a commercial catalyst by pore modification. In: *Applied Catalysis A: General* 279 (2005), Nr. 1-2, S. 181 - 185.
- [10] L. B. Datsevich: Oscillation theory Part 1. Temperature difference between the center of a catalyst particle and its surface: contradiction to Thiele/Zeldovich model. In: *Applied Catalysis A: General* 262 (2004), Nr. 2, S. 149 - 153.
- [11] H. Vogt, Ö. Aras, R. J. Balzer: The limits of the analogy between boiling and gas evolution at electrodes. In: *International Journal of Heat & Mass Transfer* 47 (2004), Nr. 4, S. 787 - 795.

- [12] Ya. M. Gumnitskii, I.N. Maistruk: Dissolution of Solid Particles under Vacuum: Analogy with Boiling Heat Transfer. In: *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 36 (2002), Nr. 2, S. 136 - 140.
- [13] T. Oehmichen, L. B. Datsevich, A. Jess: Influence of Bubble Evolution on the Effective Kinetics of Heterogeneously Catalyzed Gas/Liquid Reactions.: Part I: Reactions with Gaseous Products. In: *Chemical Engineering Technology* 33 (2010), Nr. 6, S. 911 - 920.
- [14] A. Seidel, P. Rausch: Investigation into the Hydrogenation of 1-hexene. Team-Projektarbeit am Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth, 2012, Betreuer: S. Fritz.
- [15] L. Červený: Catalytic Hydrogenation. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Science Publishers B. V. 27 (1986), S. 31.
- [16] I. Horiuti, M. Polanyi: Exchange Reactions of Hydrogen on Metallic Catalysts. In: *Transactions of the Faraday Society* 30 (1934), S. 1164 - 1172.
- [17] B. Battsengel: Zur Mikro- und Makrokinetik mehrphasiger heterogenkatalysierter Reaktionssysteme: Untersuchung am Modellsystem der Nickalkalysierten Hydrierung von 1-Octen. Dissertation, RWTH Aachen, 2002.
- [18] M. Menzinger, R. Wolfgang: Bedeutung und Anwendung der Arrhenius-Aktivierungsenergie. In: *Angewandte Chemie* 81 (1969), Nr. 12, S. 446 - 452.
- [19] S. Arrhenius: Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 4 (1889), S. 226 - 248.
- [20] W. K. Lewis, W. G. Whitman: Principles of Gas Adsorption. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 16 (1924), Nr. 12, S. 1215 - 1220.
- [21] C. D. Prater: The temperature produced by heat of reaction in the interior of porous particles. In: *Chemical Engineering Science* 8 (1958), Nr. 3-4, S. 284 - 286.
- [22] B. Hanel: Einführung in die konvektive Wärme- und Stoffübertragung. 1. Auflage, Verlag Technik GmbH Berlin, 1990.
- [23] E. U. Schlünder: Einführung in die Wärmeübertragung. 5. Auflage, Vieweg, Braunschweig, 1986.
- [24] H. D. Baehr, K. Stephan: Heat and Mass Transfer. 2. Auflage, Springer-Verlag, 1998.
- [25] Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 9. Auflage, Springer-Verlag, 2002.
- [26] V. Gnielinski: Berechnung des Wärme- und Stoffaustuschs in durchströmten ruhenden Schüttungen. In: *VT. Verfahrenstechnik* 16 (1982), S. 36–39.

- [27] V. Gnielinski: Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten ruhenden Kugelschüttungen bei mittleren und großen Pecletzahlen. In: *VT. Verfahrenstechnik* 12 (1978), S. 363–366.
- [28] R. Maurus: Bestimmung des Blasenverhaltens beim unterkühlten Strömungssieden mit einer digitalen Bildfolgeanalyse. Dissertation, TU München, 2003.
- [29] J. Mitrović: Das Abreißen von Dampfblasen an festen Heizflächen, In: *International Journal of Heat & Mass Transfer* 26 (1983), Nr. 7, S. 955 - 963.
- [30] M. Jakob, W. Fritz: Versuche über den Verdampfungsvorgang. In: *Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens* 2 (1931), Nr.12. S. 435 - 447.
- [31] W. H. McAdams, W. E. Kennel, C. S. Minden, R. Carl, P. M. Picornell, J. E. Dew: Heat Transfer at High Rates to Water with Surface Boiling. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 41 (1949), Nr. 9, S. 1945 - 1953.
- [32] W. M. Rohsenow, J. A. Clark: A Study of the Mechanism of Boiling Heat Transfer. In: *Transactions of the American Society of Mechanical Engineers* 73 (1951), S. 609 - 620.
- [33] H. K. Forster, N. Zuber: Dynamics of Vapor Bubbles and Boiling Heat Transfer. In: *A.I.Ch.E. Journal* 1 (1955), Nr. 4, S. 531 - 535.
- [34] M. Zell: Untersuchung Siedevorgangs unter reduzierter Schwerkraft. Dissertation, TU München, 1991.
- [35] B. Vogel: Analyse der Energieströme beim Sieden unter Schwerelosigkeit. Dissertation, TU München, 1994.
- [36] M. G. Cooper, A. J. P. Lloyd: The Microlayer Pool Boiling. In: *International Journal of Heat & Mass Transfer* 12 (1969), Nr. 8, S. 895 - 913.
- [37] J. Straub: Boiling Heat Transfer and Bubble Dynamics in Microgravity. In: *Advances in Heat Transfer* 35 (2001), S. 57-172.
- [38] P. Stephan, J. Hammer: A new model for nucleate boiling heat transfer. In: *Wärme- und Stoffübertragung* 30 (1994), S. 119 - 125.
- [39] M. Mann: Ein Mikrozonenmodell zur Beschreibung der Blasenbildung und des Wärmeübergangs beim Sieden. Dissertation, Universität Stuttgart, 2001.
- [40] S. Maruyama, T. Kimura: A Molecular Dynamics Simulation of a Bubble Nucleation on Solid Surface. In: Proceedings of the 5<sup>th</sup> ASME/JSME Joint Thermal Engineering Conference, 2000.
- [41] H. Vogt, J. Thonstad: Review of the causes of anode effects in aluminium electrolysis. In: *Aluminium: international journal for industry, research and application* 79 (2003), Nr. 1 - 2, S. 98 - 101.

- [42] T. Oehmichen: Einfluss der Gas- und Dampfblasenbildung auf die effektive Kinetik heterogen katalysierter Gas/Flüssig-Reaktionen. Dissertation, Universität Bayreuth, 2010.
- [43] J. Frenkel: Kinetic Theory of Liquids. The Clarendon Press, Oxford, 1946.
- [44] H. Kahnis: Verbesserung des Wirkungsgrades heterogen katalysierter Mehrphasenreaktionen mittels periodischer Druckführung. Dissertation, TU Dortmund, 2008.
- [45] L.B. Datsevich, D.A. Muchortov: Process for hydrogenation of organic compounds (russisches Patent: 2083540), 1997.
- [46] T. Oehmichen, L. B. Datsevich, A. Jess: Influence of Bubble Evolution on the Effective Kinetics of Heterogeneously Catalyzed Gas/Liquid Reactions. Part II: Exothermic Gas/Liquid Reactions. In: *Chemical Engineering Technology* 33 (2010), Nr. 6, S. 921 - 931.
- [47] A. Wolf: Investigation of mass transfer in heterogeneous catalysis – Hydrogenation of 1-hexene in an annular gap reactor. Masterarbeit am Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth, 2011, Betreuer: S. Fritz.
- [48] T. H. Chilton, A. P. Colburn: Mass Transfer (Absorption) Coefficients Prediction from Data on Heat Transfer and Fluid Friction. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 26 (1934), Nr. 11, S. 1183 - 1187.
- [49] D. Y. Peng, D. B. Robinson: A new Two-Constant Equation of State. In: *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15 (1976), Nr. 1, S. 59 - 64.
- [50] P. M. Boston, P. M. Mathias: Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Process Industries, 1980.
- [51] IUPAC: Gold Book - Rate of Reaction, <http://goldbook.iupac.org/R05156.html>.
- [52] X. Hugo: Der Einfluss der Porenvernetzung auf den Labyrinth-Faktor von Preßlingen und Sinterkörpern. In: *Chemie Ingenieur Technik* 46 (1974), Nr. 15, S. 645.
- [53] K. Probst, K. Wohlfahrt: Empirische Abschätzung effektiver Diffusionskoeffizienten in porösen Systemen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 51 (1979), Nr. 7, S. 737–739.
- [54] W. Woodside, J. H. Messmer: Thermal Conductivity of Porous Media: I. Unconsolidated Sands. In: *Journal of Applied Physics* 32 (1961), Nr. 9, S. 1688 - 1699.
- [55] R. W. Murphy, A. E. Bergles: Subcooled flow boiling of fluorocarbons - Hysteresis and dissolved gas effects on heat transfer. Proceedings of Heat Transfer and Fluid Mechanics Institute, Stanford University Press (1972), S. 400 - 416.

- [56] S.M. You, T.W. Simon, A. Bar-Cohn: Experiments on Boiling Incipience with Highly-wetting Dielectric Fluid: Effects of Pressure, Subcooling and Dissolved Gas Content. Proc. Ninth International Heat Transfer Conference (1990), Nr. 2, S. 337 - 342.
- [57] W. B. Nichols, H. H. Reamer, B. H. Sage: Volumetric and Phase Behavior in the Hydrogen-n-hexane System. In: *A.I.Ch.E. Journal* 3 (1957), Nr. 2, S. 262 – 267.
- [58] DIPPR Database.
- [59] NIST: National Institute of Standards and Technology.
- [60] ChERIC: Chemical Engineering Research and Information Center.
- [61] B. Cornyls, W. A. Herrmann, M. Muhler, C. Wong: Catalysis from A – Z: A Concise Encyclopedia, Wiley-VCH, 2000.
- [62] R. Mosdorf, M. Shoji: Chaos in nucleate boiling - nonlinear analysis and modeling. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47 (2004), Nr 6 - 7, S. 1515 - 1524.
- [63] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell: The Properties of Gases and Liquids, 5. Auflage, McGraw-Hill, 2004.
- [64] C.R. Wilke, P. Chang: Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions, In: *A.I.Ch.E. Journal* 1 (1955), Nr. 2, S. 264 - 270.



**Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:**

- Fritz, S.; Datsevich, L.B.; Wolf, A.; Jess, A.; *External Mass and Heat Transfer in Multiphase Exothermic Reactions - Impact of Oscillatory Motion of Liquid Phase in the Pore System of a Catalyst*; European Congress of Chemical Engineering (ECCE 9), Den Haag, Niederlande, 21. - 25. April, 2013.
- Fritz, S.; Datsevich, L.B.; Wolf, A.; Jess, A.; *External Mass and Heat Transfer in Three-Phase Catalytic Reactions - Influence of Oscillatory Motion of Liquid Phase in the Pore System of a Catalyst*; International Symposium on Chemical Reaction and Engineering (ISCRE 22), Maastricht, Niederlande, 2. - 5. September, 2012.
- Fritz, S.; Datsevich, L.B.; Wolf, A.; Jess, A.; *Äußerer Massen- und Wärmetransport mehrphasiger exothermer Reaktionen - Einfluss der Oszillationen der Flüssigphase im Porensystem des Katalysators*; 45. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Weimar, Deutschland, 13. - 15. März, 2012.
- Fritz, S.; Brunner, B.; Datsevich, L.B.; Gerchau, J.; Wolf, A.; Jess, A.; *Influence of Chemical Reactions on the Heat and Mass Transfer between a Catalyst Surface and the Liquid Phase*; European Congress of Chemical Engineering (ECCE 8), Berlin, Deutschland, 25. - 29. September, 2011.



# Lebenslauf

## Stefan Fritz

geboren am 02.12.1980 in Singen am Hohentwiel

### Ausbildung und wissenschaftlicher Werdegang

05/2010 – 07/2014	Promotionsstudium <i>Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Universität Bayreuth</i>
05/2010 – 09/2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter <i>Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth</i>
10/2009 – 04/2010	Diplomarbeit <i>E.I.Tec. GmbH, Bayreuth / Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth</i>
04/2009 – 09/2010	Industriepraktikum <i>E.I.Tec. GmbH, Bayreuth</i>
12/2005 – 12/2006	Hilfswissenschaftler <i>Lehrstuhl für Mess- und Regeltechnik, Universität Bayreuth</i>
10/2004 – 04/2010	Studium der Bio- und Umweltingenieurwissenschaften <i>Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Universität Bayreuth</i>
10/2001 – 10/2004	Studium der Physik (Vordiplom) <i>Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Bayreuth</i>
07/2000 – 05/2001	Zivildienst <i>Rotes Kreuz, Wache Radolfzell, Ausbildung zum Rettungshelfer</i>
2000	Abitur <i>Hegau-Gymnasium, Singen</i>

